Zur Spektrochemie heterocyclischer stickstoffhaltiger Verbindungen

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
der Hohen Philosophischen Fakultät
der Philipps-Universität zu Marburg

vorgelegt von

Waltraut Ernst
aus Langerfeld (Rhld.)

Marburg 1926

Zur Spektrochemie heterocyclischer stickstoffhaltiger Verbindungen

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
der Hohen Philosophischen Fakultät
der Philipps-Universität zu Marburg

vorgelegt von

Waltraut Ernst
aus Langerfeld (Rhld.)

Marburg 1926

Berichterstater: Professor K. v. Auwers

Tag der mündlichen Prüfung: 3. März 1926

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen Eltern

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554609_0037

Inhaltsverzeichnis.

Seite

A. Einleitung 6

B. Theoretischer Teil 7

I. Die Pyrazole 7

II. Die Isoxazole 19

III. Die Oxazole 21

IV. Die Thiazole und Isothiazole 28

V. Die Imidazole, Amidine und Cyanamide 32

C. Beobachtungsmaterial 37

Lebenslauf 47

A. Einleitung.

Während die optischen Äquivalente von Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Chlor sowie von den für mehrfache Bindungen nötigen Inkrementen verhältnismässig leicht zu ermitteln waren, ergaben sich bei den optischen Untersuchungen stickstoffhaltiger Körper erhebliche Schwierigkeiten. So wurde schon in einer ganzen Reihe von Arbeiten versucht, die komplizierten Verhältnisse des Stickstoffs in optischer Beziehung zu ergründen, am umfassendsten von Brühl, der in einer grossen Folge von Abhandlungen über die „Spektrochemie des Stickstoffs“[1]) an Hand reichen Beobachtungsmaterials eine Zahl von Werten für das Äquivalent des Stickstoffs aufgestellt hat, die je nach Art seiner Bindung verschieden sind. Trotz der zahlreichen Arbeiten, auf die ich zum Teil an geeigneter Stelle zurückkommen werde, ist es bisher verhältnismässig selten gelungen, die gefundenen Abweichungen so unter einheitliche Gesichtspunkte zu bringen, dass sie einwandfrei für die verschiedenen Körper einer Klasse Gültigkeit besitzen und ohne weiteres zur Konstitutionsaufklärung benutzt werden können, wo rein chemische Methoden versagen.

In der folgenden Arbeit, die unmittelbar an zwei vorhergehende[2]) anschliesst, wird neues Beobachtungsmaterial zusammengestellt und auf seine Brauchbarkeit für die Zwecke der Strukturbestimmung geprüft. Es wurden Pyrazole, Oxazole, Thiazole, Imidazole und einige Amidine untersucht, also in der Hauptsache fünfgliedrige Ringsysteme, die ausser Stickstoff noch ein anderes Heteroatom enthalten. Diese Körperklassen schliessen sich zum Teil in ihrem Verhalten den früher untersuchten Fünfringen an, indem sie durchweg eine starke Depression durch sog. „Überneutralisation“ hervorrufen, sofern diese nicht durch

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **16**, 193, 226, 497, 512 (1895); **22**, 373 (1897); **25**, 577 (1898); **26**, 48 (1898); **79**, 1, 481 (1912).

[2]) Auwers und Kohlhaas, Ann. d. Chemie **437**, 36 (1924); Auwers und Kraul, Zeitschr. f. physik. Chemie **116**, 438 (1925).

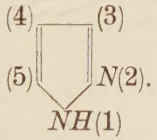
entgegenwirkende Substituenten aufgehoben wird. Diese Depressionen sind jedoch bei den verschiedenen Körperklassen sehr ungleich.

Der Übersicht halber will ich zuerst jede Körperklasse einzeln an Hand des vorliegenden Beobachtungsmaterials besprechen.

B. Theoretischer Teil.

I. Die Pyrazole.

Von den Pyrazolen ist schon eine ganze Reihe, hauptsächlich 1-Phenylpyrazole, untersucht worden. Um dieses Material für Vergleichszwecke benutzen zu können, sind die betreffenden Bestimmungsreihen in die folgende Tabelle mit aufgenommen worden. Die Zahlen, die den Ort der Substitution angeben, entsprechen folgendem Schema:

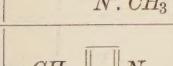
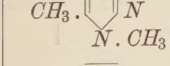


Zur Berechnung der „theoretischen" Atomrefraktion für den doppelt an Kohlenstoff gebundenen Stickstoff habe ich aus der eben citierten Arbeit[1]) die dort ermittelten Werte benutzt, die ich hier noch einmal wiedergebe:

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
$N{-}N{=}C$	3·40	3·46	0·19	0·34

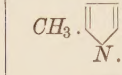
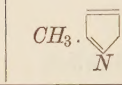
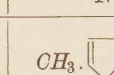
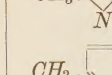
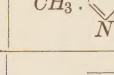
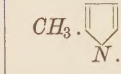
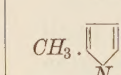
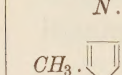
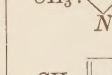
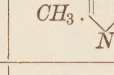
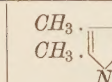
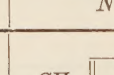
Für das zweite Stickstoffatom setzte ich je nach der Bindungsart die Konstanten der primären bzw. sekundären Amine ein.

Tabelle 1. Pyrazole.

Nr.	Formel	t°	Siedep. i. Grad.	d_4^{20}	n_{He}^{20}	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha)$ %	$E(\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha)$ %	$E\Sigma_D^{20}$
1		13·7	127	0·987	1·479	— 0·61	— 0·65	— 17	—	— 0·65[2])
2		16·3	152	0·980	1·481	— 0·68	— 0·73	— 15	— 16	— 0·7
3		17·1	136	0·954	1·471	— 0·40	— 0·45	— 15	— 15	— 0·45

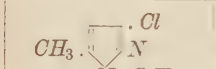
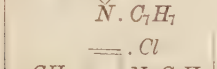
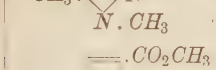
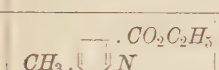
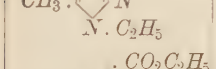
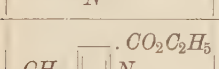
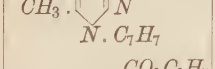
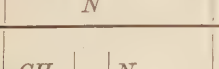
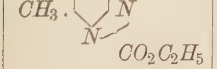
[1]) Auwers und Kohlhaas, Ann. d. Chemie **437**, 36 (1924). [2]) Ann. d. Chemie **437**, 48, 52 (1924).

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Nr.	Formel	t°	Siedep. i. Grad.	d_4^{20}	n_{He}^{20}	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta-\Sigma_\alpha)$ %	$E(\Sigma_\gamma-\Sigma_\alpha)$ %	$E\Sigma_D^{20}$
4		15·7	161	0·952	1·475	— 0·58	— 0·62	— 14	— 15	— 0·6
5		16·2	152	0·936	1·468	— 0·45	— 0·48	— 11	— 12	— 0·45
6		16·4	132 (9″)	1·062	1·556	— 0·34	— 0·37	— 3	— 4	— 0·35
7		16·5	130 (9″)	1·049	1·552	— 0·19	— 0·20	— 1	— 2	— 0·2
8		37·5	163	0·945	1·477	— 0·21	— 0·24	— 10	— 12	— 0·25[1]
9		16·7	172	0·931	1·470	— 0·50	— 0·53	— 10	— 12	— 0·55[2]
10		15·7	190	0·924	1·472	— 0·42	— 0·45	— 9	— 10	— 0·45[2]
11		15·0	148 (14″)	1·034	1·549	— 0·04	— 0·06	— 2	— 2	— 0·05[1]
12		23·4	192	0·947	1·481	— 0·37	— 0·39	— 9	— 11	— 0·4[1]
13		99·2	211	[1.160]	[1·501]	— *0·07*	— *0·08*	— *12*	—	— 0·35[3]
14		17·6	157	1·134	1·487	— 0·27	— 0·30	— 12	— 13	— 0·3[3]
15		17·0	217	1·117	1·493	— 0·30	— 0·33	— 13	— 13	— 0·35[3]

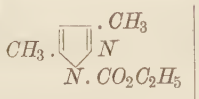
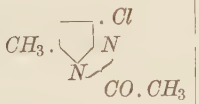
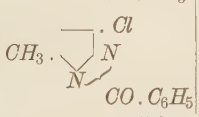
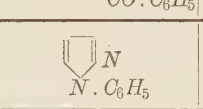
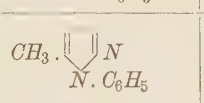
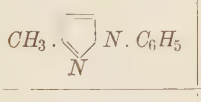
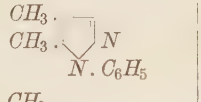
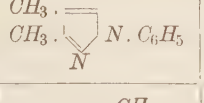
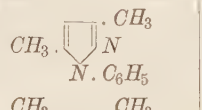
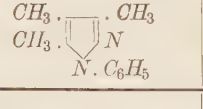
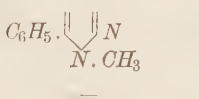
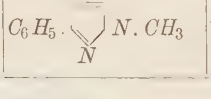
[1] Ann. d. Chemie **437**, 48, 53 (1924).
[2] Journ. f. prakt. Chemie [2] **110**, 249 (1925).
[3] Journ. f. prakt. Chemie [2] **110**, 164 f. (1925).

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Nr.	Formel	t^0	Siedep. i. Grad.	d_4^{20}	n_{He}^{20}	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha)$ %	$E(\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha)$ %	$E\Sigma_D^{20}$
16		17·2	167	1·091	1·481	— 0·21	— 0·24	— 12	— 13	—0·25[1]
17		21·4	179 (13″)	1·173	1·563	— 0·18	— 0·19	— 2	— 2	—0·2[1]
18		21·1	146 (13″)	1·161	1·556	— 0·16	— 0·18	— 2	— 2	—0·2[1]
19		99·8	151 (12″)	[1·156	[1·545]	+ *0·40*	+ *0·42*	+ 7	—	+ 0·15
20		12·85	91 (11″)	1·108	1·490	+ 0·42	+ 0·43	+ 15	+ 17	+ 0·45
21		21·0	154 (12″)	1·079	1·492	+ 0·14	+ 0·15	+ 10	+ 8	+ 0·15
22		19·7	101·5 (12″)	1·040	1·477	+ 0·40	+ 0·42	+ 16	+ 15	+ 0·4
23		15·6	216 (11″)	1·125	1·549	+ 0·29	+ 0·31	+ 11	+ 11	+ 0·3
24		15·4	170 (11″)	1·110	1·541	+ 0·31	+ 0·34	+ 14	+ 15	+ 0·35
25		12·9	103 (12″)	1·101	1·482	+ 0·42	+ 0·42	+ 8	—	+ 0·4
26		17·3	70 (10″)	1·072	1·492	+ 0·19	+ 0·19	+ 9	+ 6	+ 0·2
27		15·4	158 (12″)	1·145	1·581	+ 0·62	+ 0·68	+ 32	—	+ 0·7

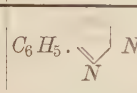
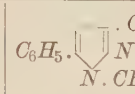
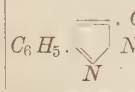
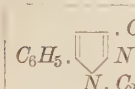
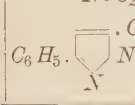
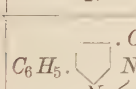
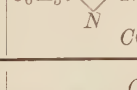
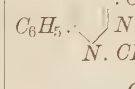
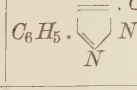
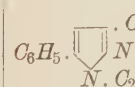
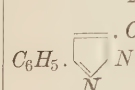
[1]) Journ. f. prakt. Chemie [2] **110**, 164 f. (1925).

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Nr.	Formel	t^0	Siedep. i. Grad.	d_4^{20}	n_{He}^{20}	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta-\Sigma_\alpha)$ %	$E(\Sigma_\gamma-\Sigma_a)$ %	$E\Sigma_D^{20}$
28		12·4	109 (13″)	1·080	1·481	+ 0·26	+ 0·26	+ 8	—	+ 0·25
29		15·9	199	1·238	1·511	+ 0·07	+ 0·07	+ 5	+ 4	+ 0·05
30		57·3	301	[1·265]	[1·589]	+ *0·70*	+ *0·71*	+ *30*	+ *30*	+ 0·7
31		14·5	246	1·111	1·596	+ 0·41	+ 0·44	+ 25	+ 27	+ 0·4 [1]
32		15·4	135 (14″)	1·079	1·584	+ 0·53	+ 0·56	+ 25	—	+ 0·55
33		55·5	129 (14″)	1·078	1·594	+ *1·31*	+ *1·39*	+ *35*	—	+ 1·2
34		18·1	144 (11″)	1·065	1·575	+ 0·37	+ 0·39	+ 18	+ 18	+ 0·4 [1]
35		19·8	147 (11″)	1·061	1·587	+ 1·00	+ 1·07	+ 42	+ 46	+ 1·1 [1]
36		16·6	137 (12″)	1·055	1·574	+ 0·58	+ 0·60	+ 20	+ 21	+ 0·6 [1]
37		18·7	156 (11″)	1·044	1·571	+ 0·63	+ 0·67	+ 23	+ 26	+ 0·65 [1]
38		15·4	136 (16″)	1·091	1·585	+ 0·26	+ 0·28	+ 17	+ 19	+ 0·3
39		100·7	145 (12″)	[1·098]	[1·598]	+ *1·24*	+ *1·30*	+ *36*	—	+ 1·0

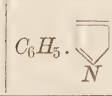
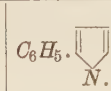
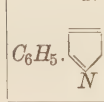
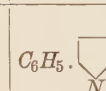
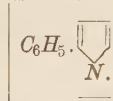
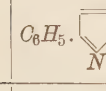
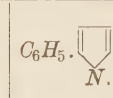
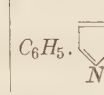
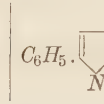
[1] Ann. d. Chemie **437**, 48 ff. (1924).

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Nr.	Formel	t^0	Siedep. i. Grad.	d_4^{20}	n_{He}^{20}	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta-\Sigma_\alpha)$ %	$E(\Sigma_\gamma-\Sigma_\alpha)$ %	$E\Sigma_D^{20}$
40		11·6	159 (15″)	1·059	1·585	+ 0·92	+ 0·98	+ 34	+ 36	+ 1·0[1]
41		15·5	146 (12″)	1·061	1·578	+ 0·60	+ 0·63	+ 23	+ 26	+ 0·65
42		15·8	162 (12″)	1·074	1·594	+ 0·89	+ 0·96	+ 35	+ 37	+ 0·95
43		20·3	145 (14″)	1·034	1·562	+ 0·57	+ 0·61	+ 19	—	+ 0·6
44		20·7	170 (14″)	1·048	1·582	+ 0·98	+ 1·04	+ 35	—	+ 1·05
45		100·0	—	d_4^{100} 1·117	n_{He}^{100} 1·555	+ *1·31*	+ *1·39*	+ *44*	—	+ 1·1
46		100·3	—	1·084	1·543	+ *1·33*	+ *1·40*	+ *43*	—	+ 1·1
47		100·1	—	1·159	1·555	+ *0·19*	+ *0·20*	+ *19*	—	— 0·1
48		100·2	155 (15″)	1·159	1·564	+ *0·53*	+ *0·58*	+ *29*	+ *32*	+ 0·13
49		21·8	152 (14″)	[1·085]	[1·541]	+ 0·45	+ 0·48	+ 20	+ 20	+ 0·5
50		21·9	152 (14″)	[1·084	[1·549]	+ 0·76	+ 0·81	+ 29	+ 31	+ 0·8
51		99·5	—	1·151	1·578	+ *0·10*	+ *0·12*	+ *14*	—	— 0·15

[1]) Ber. **58**, 543 (1925).

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Nr.	Formel	$t°$	Siedep. i. Grad.	d_4^{100}	n_{He}^{100}	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha)$ %	$E(\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha)$ %	$E\Sigma_D^{20}$
52		99.6	—	1.149	1.586	+ 0.49	+ 0.53	+ 26	—	+ 0.25
53		99.9	—	1.184	1.556	+ 0.95	+ 0.99	+ 32	—	+ 0.7
54		99.9	—	1.192	1.565	+ 1.11	+ 1.17	+ 43	—	+ 0.9
55		100.6	—	1.204	1.605	+ 1.19	+ 1.28	+ 47	—	+ 1.0
56		100.4	186 (14″)	1.071	1.596	+ 1.04	+ 1.10	+ 31	—	+ 0.8
57		100.7	211 (12″)	1.080	1.623	+ 1.82	+ 1.96	+ 69	—	+ 1.65
58		101.2	187 (12″)	1.045	1.587	+ 1.30	+ 1.37	+ 37	—	+ 1.1
59		99.0	217 (13″)	1.064	1.607	+ 1.50	+ 1.60	+ 49	—	+ 1.3
60		100.6	223 (18″)	1.066	1.609	+ 1.52	+ 1.61	+ 47	—	+ 1.30

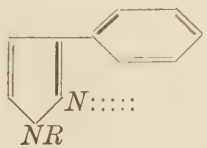
Zunächst bestätigt sich, wenn wir die 1-Phenylpyrazole betrachten, die schon früher gewonnene Erkenntnis, dass diese im Gegensatz zur Stammsubstanz eine schwache Exaltation zeigen. Es wird durch die Konjugation einer Doppelbindung des Benzolkerns mit den Restvalenzen des Stickstoffs nicht nur die allen Heterocyklopentadienen eigene Depression aufgehoben, sondern es treten ausserdem noch Erhöhungen auf, ähnlich wie bei den aromatischen Aminen[1]). In den Pyrazolderivaten Nr. 31 bis 37 und Nr. 56 bis 59 haben wir eine ganze Reihe,

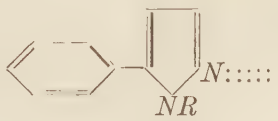
[1]) Loc. cit.

in denen der Phenylrest am Stickstoff haftet. Nirgends erbrachte die Untersuchung negative Werte. Vergleichen wir das unsubstituierte Pyrazol[1]), dessen $E\Sigma$-Wert $-0{\cdot}7$ und dessen Dispersion den Wert -20 beträgt, mit dem 1-Phenylpyrazol (Nr. 31), so können wir ungefähr in Zahlen ausdrücken, wie stark der Eintritt der Phenylgruppe, die an den Stickstoff tritt, die Werte in die Höhe treibt. In der Refraktion haben wir bei diesen beiden Körpern ungefähr einen Unterschied von $+0{\cdot}8$, in der Dispersion von $+45\,\%$. Je nach der Art und Stellung der übrigen Substituenten wird dieser Unterschied noch grösser oder etwas verringert.

In den Pyrazolderivaten Nr. 34 bis 39 und 41 bis 54 haben wir zehn isomere Paare vor uns, bei denen sich die beiden Isomeren je dadurch unterscheiden, dass das Phenyl einmal die 3-Stellung und das andere Mal die 5-Stellung besetzt hat. Sowohl bei den am Stickstoff phenylierten als auch bei allen an gleicher Stelle alkylierten Paaren ist eine beträchtliche Exaltation gegenüber dem zugrunde liegenden nicht phenylierten Körper bemerkbar. Vergleichen wir z. B. das 1, 3-Dimethyl-5-phenylpyrazol (Nr. 41) oder das 1-Methyl-5-phenylpyrazol (Nr. 38) mit dem 1-Methylpyrazol (Nr. 1), ferner das 1-Phenylpyrazol (Nr. 31) mit dem 1, 5- oder 1, 3-Diphenylpyrazol (Nr. 56 und 57), so ist diese Gesetzmässigkeit noch klarer erkennbar.

Diese Tatsache lässt die Schlussfolgerung zu, dass die Phenylgruppe ebenfalls dann, wenn sie an ein den Stickstoffatomen benachbartes Kohlenstoffatom tritt, immer eine Erhöhung der optischen Konstanten bewirkt. Ausserdem können wir beobachten, dass die Besetzung der dem unsubstituierten Stickstoff benachbarten Stellung durch ein Phenyl eine bedeutend höhere Exaltation hervorruft, als wenn das Phenyl in die dem substituierten Stickstoff benachbarte Stelle eintritt. Diese Erscheinung ist dadurch bedingt, dass in dem einem Falle eine Doppelbindung des Benzolkerns eine fortlaufende Konjugation mit der Doppelbindung des Fünfringes und den Restvalenzen des Stickstoffs bildet, während bei dem Isomeren nur die einfache Konjugation zwischen der Doppelbindung des Benzolkerns und denen des Heterozyklus besteht, etwa nach folgendem Schema[2]):

1. 

2. 

[1]) Ann. d. Chemie **437**, 41 (1924).

[2]) Bei den Oxazolen scheinen die Verhältnisse anders zu liegen. Erklärung s. u.

Dieses verschiedene Verhalten der isomeren 1, 3- bzw. 1, 5-Derivate ist eine wertvolle Stütze bei der Konstitutionsaufklärung dieser Verbindungen. Die optische Methode kann hier an Stelle chemischer Verfahren mit Erfolg angewandt werden, da die Bildungsweisen dieser Körper meist keinen sicheren Schluss auf ihre Struktur zulassen, und daher auf chemischem Wege der Ort der Substitution nicht einwandfrei festgestellt werden kann.

Ausserdem haben von diesen isomeren Paaren fast durchweg die 3-Phenylderivate sowohl die grösseren Dichten als auch die höheren Indices, so dass in der Regel auch diese Konstanten für den gleichen Zweck verwendet werden können.

Die Phenylgruppe in 3-Stellung wirkt sogar noch stärker erhöhend als die 3, 4-Kombination zweier Methylgruppen, die in der früheren Versuchsreihe die grössten optischen Konstanten bedingte; betrachten wir nur das 1, 3-Diphenylpyrazol (Nr. 57) neben dem 1-Phenyl-3, 4-Dimethylpyrazol (Nr. 35), von denen das erstere merklich höhere Konstanten aufweist.

Dass die Phenylgruppen im allgemeinen so hohe Exaltationen hervorrufen, besonders wenn sie an mehreren Stellen im Molekül gleichzeitig auftreten, könnte vielleicht durch die Schwere des Radikals erklärt werden; durch sie wird das Molekül auseinandergezerrt, und diese Spannung, die also auf einen stark ungesättigten Charakter hindeutet, muss auch die den olefinischen Körpern eigene Exaltation bedingen. Deshalb wirken die Alkylgruppen lange nicht so exaltierend, obwohl ihre Restvalenzen doch genau so in Konjugation eintreten wie die Doppelbindung des Benzolkerns. Da jedoch die Restaffinität eines Phenyls jedenfalls erheblich grösser anzunehmen ist als die eines gesättigten Alkyls, verdient die oben für die Wirkung des Phenyls gegebene Erklärung den Vorzug.

Die Phenylgruppe in 5-Stellung erhöht die $E\Sigma$-Werte der am N phenylierten Pyrazole in viel geringerem Masse als die der N-Alkylpyrazole. So finden wir zwischen dem 1, 5-Diphenylpyrazol (Nr. 56) und dem 1-Phenylpyrazol (Nr. 31) nur einen verhältnismässig kleinen Unterschied in der Refraktion, und in der Dispersion ist er so gering geworden, dass er praktisch bedeutungslos ist. Dagegen weist das 1-Methyl-5-phenylpyrazol (Nr. 38) oder das 1, 3-Dimethyl-5-phenylpyrazol (Nr. 41) gegenüber dem 1, 3-Dimethylpyrazol (Nr. 3) in den Werten der Refraktion wie auch der Dispersion eine ganz beträchtliche Erhöhung auf, denn in diesen letzten Vergleichspaaren wird durch den Eintritt der Phenylgruppe nicht nur die Depression aufgehoben, sondern sie schlägt sogar in eine deutliche Exaltation um.

Dass der Wert der Phenylgruppe in der Stellung, die dem phenylierten Stickstoffatom benachbart ist, sehr niedrig ist gegenüber seinem Wert in 1-Alkylderivaten zeigt noch ein anderes Beispiel. Vergleichen wir die Paare des 1-Methyl-3-phenylpyrazols (Nr. 39) und des 1-Methyl-5-phenylpyrazols (Nr. 38) einerseits untereinander, andererseits das des 1, 3-Diphenylpyrazols (Nr. 57) und des 1, 5-Diphenylpyrazols (Nr. 56), die sich also beide dadurch unterscheiden, dass sich die Phenylgruppe in dem einen Isomeren in 3-Stellung, im anderen in 5-Stellung befindet, so müssten wir in diesen Paaren auch gleiche Unterschiede beobachten. Jedoch die Isomeren der *N*-Alkylreihe unterscheiden sich in der Dispersion nur um 20% voneinander, die der *N*-Phenylreihe aber um 40%. In den Refraktionen nähern sich die Differenzen mehr.

Über die Veränderung, die ein Alkylrest in den *N*-Phenyl-pyrazolen hervorruft, ist nichts Neues zu sagen. In der früheren Arbeit[1]) wurde aus den Beobachtungen der Schluss gezogen, dass ein Methyl in 3-Stellung die Exaltationen erhöht, in 5-Stellung jedoch verringert. Ein neuer experimenteller Beweis hierfür liegt in den Werten des 1, 3-Diphenyl-5-methyl- und des 1, 5-Diphenyl-3-methylpyrazols vor (Nr. 59 und 58). Während das Paar des 1, 3-Diphenyl- und des 1, 5-Diphenylpyrazols (Nr. 57 und 56) sich so unterscheidet, dass der höhere Wert dem 1, 3-Derivat zukommt, wie vorher besprochen wurde, finden wir hier in der Dispersion umgekehrt für das 1, 5-Derivat den höheren Wert, in der Refraktion ungefähr den gleichen. In dem einen Falle wirkt die Methylgruppe in 3-Stellung erhöhend, im anderen Falle in 5-Stellung herabdrückend, sodass die Werte in entgegengesetzter Richtung verschoben werden.

Ähnlich wie das am Stickstoff haftende Phenyl wirkt eine carboxylhaltige Gruppe an dieser Stelle exaltierend, allerdings, wie zu erwarten war, wesentlich schwächer, was aus dem Vergleich des 1-Acetyl- und 1-Benzoyl-3-methylpyrazols (Nr. 26 und 27) und des *N*-Propionsäureesters vom 3-Methylpyrazol (Nr. 28) mit dem 1-Phenyl-3-methylpyrazol (Nr. 33) hervorgeht. Von diesen carboxylhaltigen Gruppen kommt dem Benzoyl ein wesentlich stärkerer Einfluss zu als dem Acetyl. Carboxymethyl und -äthyl unterscheiden sich nicht wesentlich in ihrer Wirkung voneinander.

Überraschend hoch sind dagegen die Werte von dem Carbonmethyl- und Carbonäthylester des 3-Phenyl-5-methylpyrazols (Nr. 45 und 46),

---

[1]) Loc. cit.

die man mit dem 1, 3-Diphenyl-5-methylpyrazol (Nr. 59) vergleichen kann. Die Exaltationen dieser drei Verbindungen sind nämlich praktisch gleich. Demnach wirken in diesem Falle die Carboxymethyl- und -äthylgruppe ebenso stark erhöhend wie Phenyl. Dass jene Gruppen mehr exaltierten als Acetyl, wenigstens in der Refraktion, geht aus dem Vergleich von Nr. 25 mit Nr. 26 hervor. Dass bei diesen Derivaten des 3-Methylpyrazols Phenyl in üblicher Weise eine kräftigere Wirkung ausübt als jene Substituenten, zeigt ein Vergleich mit dem 3-Methyl-1-phenylpyrazol (Nr. 33).

Im übrigen folgen alle Derivate der Pyrazole mit einem carboxylhaltigen Rest den schon früher besprochenen Gesetzmässigkeiten der Phenylderivate. Es sei hier nur als Beispiel auf die Carbonsäureester Nr. 21 und Nr. 22 hingewiesen, aus denen hervorgeht, dass höhere Exaltationen auftreten, sobald der ungesättigte Rest sich in Nachbarschaft zum doppelt gebundenen Stickstoffatom befindet.

Betrachten wir nun die Gruppen der Pyrazole, in denen der am Stickstoff haftende Wasserstoff durch einen Alkylrest substituiert ist.

Die 1-Alkylpyrazole, die in ihrem Verhalten einander ähnlich sind, zeigen eine stärkere Depression als die Stammsubstanz. Diese Gesetzmässigkeit ist in der früheren Arbeit schon beobachtet worden und bestätigt sich auch bei den neu untersuchten Körpern wieder. So haben wir in der ganzen Reihe *N*-alkylierter Pyrazole Nr. 1 bis 18 tiefer liegende Werte als das erwähnte gemeine Pyrazol aufweist. Je nach der Art und der Stellung der ausserdem eintretenden Substituenten werden die optischen Werte weiter verändert. Diejenigen 1-Alkylpyrazole, die eine Phenylgruppe enthalten, sind bereits vorher besprochen worden. Die eintretenden Alkyle rufen meist nur sehr schwache, wenig charakteristische Änderungen hervor. Aus den optischen Werten dieser Verbindungen kann man daher nichts für die Ermittelung ihrer Struktur entnehmen.

Es besteht hier die Frage, ob man etwa mit Hilfe der anderen physikalischen Konstanten: Siedepunkt, Dichte, Brechungsindex zu brauchbareren Ergebnissen kommt.

In einer früheren Arbeit[1]) wurden bereits drei isomere Paare von Dialkylchlorpyrazolen besprochen, deren spezifische Exaltationen keine Schlüsse auf die Konstitution der Verbindungen erlauben, bei denen sich aber je zwei Isomere durch ihre Siedepunkte, Dichten und Indices so deutlich und regelmässig voneinander unterscheiden, dass man aus

[1]) v. Auwers und Niemeyer, Journ. f. prakt. Chemie [2] **110**, 153 (1925).

diesen physikalischen Konstanten mit grosser Sicherheit bestimmen kann, welches von ihnen jeweils vorliegt.

Tabelle 2[1]).

Nr.	Formel	Siedep. i. Grad.	t^0	d_4^{20}	n_D^{20}	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta-\Sigma_\alpha)$ %	$E(\Sigma_\gamma-\Sigma_\alpha)$ %	$E\Sigma_D^{20}$
1		157—158	17·6	1·134	1.487	— 0.27	— 0·30	— 12	— 13	— 0·3
2		210—212	99·2	[1·160]	[1.501]	— 0·07	— 0·08	— 12	—	— 0·35
3		167—168	17·2	1·091	1·481	— 0·21	— 0·24	— 12	— 13	— 0·25
4		217	17·0	1·117	1·493	— 0·30	— 0·33	— 13	— 13	— 0·35
5		146 (13″)	21·1	1.161	1·556	— 0·16	— 0·18	— 2	— 2	— 0·2
6		177—180 (13″)	21·4	1·173	1·563	— 0.18	— 0·19	— 2	— 2	— 0·2

Aus dieser Tabelle ersehen wir, dass die höher siedenden Derivate, die das Chlor in der 3-Stellung haben, auch die höheren Dichten und die höheren Brechungsindices aufweisen. — In dem Paar Nr. 46 –47 liegen ebenfalls zwei Isomere vor, die sich dadurch unterscheiden, dass in einem Falle das Alkyl die 3-Stellung, das Chlor die 5-Stellung besetzt hat, im anderen Falle dagegen diese Substituenten ihre Stellen vertauscht haben. Diese beiden Körper verhalten sich ganz so, wie nach dem Vorhergesagten vorauszusehen war. Das höher siedende 3-Chlorderivat hat zugleich den deutlich höheren Brechungsindex und die höhere Dichte.

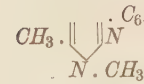
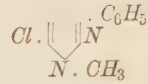
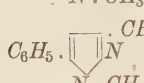
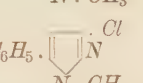
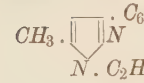
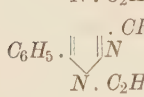
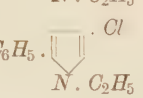
Schliesslich sei noch die Wirkung betrachtet, die der Eintritt eines Chloratoms auf das Molekül des Pyrazols ausübt.

Ich will von dem Gesichtspunkte ausgehen, der in der vorigen Arbeit der massgebende war, nämlich von der Feststellung, wie sich ein Pyrazol in seinen optischen Konstanten verändert, wenn in ihm

[1]) Entnommen aus der eben citierten Arbeit.

ein Methyl durch Chlor ersetzt wird. Es sind nur chlorierte Pyrazole aus der *N*-alkylierten Reihe untersucht worden und nur solche, die Chlor in 3- oder in 5-Stellung haben.

Tabelle 3.

Formel	$E\Sigma_D^{20}$	$E(\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha)$ %	Formel	$E\Sigma_D^{20}$	$E(\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha)$ %
	+ 0·95	+ 36		+ 0·4	+ 30
	+ 0·62	+ 26		− 0·1	+ 18
	+ 1·04	+ 35		+ 0·81	+ 30
	+ 0·61	+ 19		+ 0·47	+ 20

Aus dieser kleinen Tabelle ersieht man, dass bei dem Ersatz des Methyls durch Chlor sowohl in 3- als auch in 5-Stellung die Werte der Dispersion sich ziemlich wenig ändern. Dagegen werden die Exaltationen der Refraktion durch den gleichen Austausch deutlich herabgesetzt, sodass man, wenn beide Glieder eines isomeren Paares vorliegen, ihre Struktur an diesem Unterschied wohl zu erkennen vermag.

Ergebnis.

Eine kurze Zusammenfassung vorstehender Betrachtungen führt zu folgenden Ergebnissen:

1. Die *N*-Phenylpyrazole weisen im Gegensatz zu den Stammsubstanzen Exaltationen auf; eine zweite Phenylgruppe in 3-Stellung steigert diese sehr beträchtlich, während in 5-Stellung ihre Wirkung kaum merklich ist.

2. Analog wie jedes am Stickstoff haftende Phenyl exaltiert, wirkt auch eine Acetylgruppe erhöhend, wenn auch in viel schwächerem Masse. Benzoyl ist dabei wirksamer als Acetyl.

3. In den *N*-Alkylpyrazolen wird durch den Eintritt einer Phenylgruppe sowohl in 3- als auch in 5-Stellung eine Exaltation bewirkt; die erstere ist bedeutend höher als letztere.

4. Der Ersatz von Methyl durch Chlor vermindert die Exaltation des Brechungsvermögens, ändert dagegen die Dispersion kaum.

5. Sowohl bei den nicht chlorierten als auch bei den chlorierten Pyrazolen, die eine Phenylgruppe enthalten, kann durch die optische Untersuchung einwandfrei festgestellt werden, ob man es mit einem 3- oder einem 5-Phenylderivat zu tun hat, da die ersteren wesentlich höhere Werte aufweisen.

6. Dagegen ist eine Bestimmung des Ortes von Alkylgruppen in phenylfreien Pyrazolen auf spektrochemischem Wege nicht möglich, da die Unterschiede der $E\Sigma$-Werte bei den verschiedenen Derivaten im allgemeinen gering sind und die Werte überdies schwanken.

II. Die Isoxazole.

Die Isoxazole nehmen eine Zwischenstellung zwischen den Pyrazolen und den Oxazolen ein; in der Stellung der Heteroatome stehen sie in Analogie mit den Pyrazolen, in der Art derselben mit den Oxazolen. Aus diesem Grunde bringe ich zu Vergleichszwecken in einer kleinen Tabelle die von v. Auwers[1]) bereits veröffentlichten physikalischen Daten einiger Isoxazole.

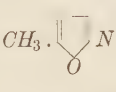
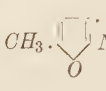
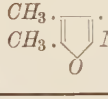
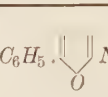
Der Stammkörper selbst zeigt eine auffallend starke Depression. Ein direkter Vergleich mit dem unsubstituierten Pyrazol ergibt, dass beim Isoxazol der Wert für das spezifische Refraktionsvermögen um ungefähr eine Einheit tiefer liegt. Dieselbe Erscheinung, dass ein sauerstoffhaltiger Fünfring niedrigere optische Konstanten aufweist als ein analog gebauter mit einer Imidogruppe, haben wir, wenn auch nicht in ganz so starkem Masse, bei dem Furan und Pyrrol, die auch schon früher untersucht worden sind. Die hier angeführten Werte für das Furan entstammen einer Arbeit von v. Auwers[2]), die für das Pyrrol aus einer Arbeit von v. Auwers und Kohlhaas[3]).

Name	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D^{20}$	$E(\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha)$ %	$E(\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha)$ %
Furan. . .	— 0·97	— 1·10	— 8	— 8
Pyrrol . .	— 0·46	— 0·49	— 2	— 3

Ferner ist aus der Tabelle der Isoxazole ersichtlich, dass durch den Eintritt eines Methyls in α- sowohl wie in γ-Stellung die Depres-

[1]) Ber. **57**, 461 (1924); **58**, 2079 (1925).
[2]) Ann. d. Chemie **408**, 257 (1915).
[3]) Loc. cit.

Tabelle 4. Isoxazole.

Nr.	Formel	t°	Siedep. i. Grad.	d_4^{20}	n_{He}^{20}	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta-\Sigma_\alpha)$ %	$E(\Sigma_\gamma-\Sigma_\alpha)$ %	$E\Sigma_D^{20}$
1		16·6	95	1·078	1·428	— 1·87	— 1·92	— 26	— 25	— 1·91
2		16·7	122	1·023	1·439	— 1·27	— 1·30	— 20	—	— 1·31
3		18·15	118	1·022	1·435	— 1·46	— 1·49	— 21	— 19	— 1·51
4		16·7	143	0·983	1·442	— 0·93	— 0·96	— 13	— 12	— 0·95
5		14·5	111 (75″)	0·981	1·452	— 1·03	— 1·05	— 10	— 9	— 1·05
6		19·1	128 (15″)	1·139	1·586	+ 0·49	+ 0·57	+ 47	+ 54	+ 0·55
7		19·5	131 (16″)	1·139	1·569	— 0·18	— 0·15	+ 17	+ 20	— 0·15

sionen vermindert werden; in dem Dimethylderivat addieren sich diese Einflüsse, während bei einer weiteren Anhäufung von Methylgruppen keine Veränderung der Werte nach dieser Richtung hin mehr bemerkbar ist. Das gleiche Verhalten wurde bereits bei den Pyrazolen festgestellt, aber hier wie dort sind die Unterschiede zu wenig ausgeprägt, als dass sie für die Zwecke der Konstitutionsbestimmung verwendet werden könnten.

Jedoch die Phenylderivate verhalten sich gerade umgekehrt wie die analogen Pyrazole. Bei den Pyrazolen hatten wir die Erscheinung, dass durch die Konjugation einer Doppelbindung des Benzolkerns mit den Doppelbindungen des Fünfringes die Depression stark herabgesetzt wird. Das 3-Phenylderivat war durch höhere Konstanten charakterisiert als das entsprechende 5-Phenylderivat. Bei den Isoxazolen haben

[1]) Ber. **57**, 463, 466 (1924).
[2]) Ber. **58**, 2079 f. (1925).

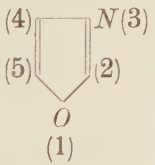
wir zwar auch eine deutlich bemerkbare Erhöhung der Werte, aber hier wirkt der Eintritt der Phenylgruppe in 3-Stellung wesentlich schwächer als in 5-Stellung. Im ersteren Falle vermag die aktive Konjugation nicht einmal die Depression vollkommen aufzuheben, während sie im zweiten Falle die Werte in der Refraktion wie auch in der Dispersion in Exaltationen verwandelt. Ein Grund für dieses verschiedene Verhalten der Phenylpyrazole und der Phenylisoxazole ist nicht zu finden, ein neues Beispiel, wie oft eine kleine Veränderung in einem Körper Analogieschlüsse, die noch so einleuchtend sind, nicht zulässt und dass jede Körpergruppe ihren ganz individuellen Charakter in optischer Beziehung hat.

III. Die Oxazole.

Die Oxazole sind im allgemeinen leichter zugänglich, namentlich die mit einem Benzolkern kondensierten, die Benzoxazole. Es wurden sowohl etliche der einfachen Vertreter als auch solche des kondensierten Systems untersucht. Bei der Berechnung der theoretischen Molrefraktion wurden für den Stickstoff die bereits früher mitgeteilten Werte[1])

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
$C-N=C$	4·03	4·10	0·16	0·25

eingesetzt, die durch Untersuchung acyclischer Alkylidenamine erhalten wurden. Für den Sauerstoff benutzte ich die bekannten Werte für $O^<$. Die Bezifferung entspricht dem Schema:



Vergleichen wir die Oxazole ihrem Bau nach mit den Pyrazolen, so lässt sich wohl aus der Tatsache, dass die Heteroatome in dem einen Falle durch ein Kohlenstoffatom voneinander getrennt, im anderen Falle aber benachbart sind, der Schluss ziehen, dass die Oxazole durch eintretende Substituenten in ihren optischen Werten wesentlich anders beeinflusst werden als die entsprechenden Pyrazole. In dem Oxazol ist die 4-Stellung einem Stickstoffatom benachbart, im Pyrazol hin-

[1]) v. Auwers, Ber. **57**, 457 (1924).

Tabelle 5. Oxazole.

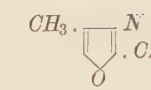
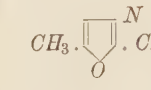
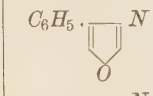
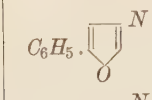
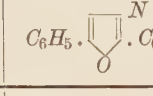
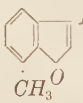
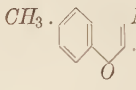
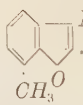
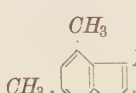
Nr.	Formel	t^0	Siedep. i. Grad.	d_4^{20}	n_{He}^{20}	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha)$ %	$E(\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha)$ %	$E\Sigma_D^{20}$
1		15·3	95	0·931	1·414	— 1·16	— 1·24	— 14	—	— 1·25
2		20·9	115	0·997	1·439	— 1·67	— 1·72	— 10	— 11	— 1·7
3		16·3	221	1·114	1·560	— 0·17	— 0·06	+ 35	+ 30	— 0·05
4		99·5	127 (14″)	[1·161]	[1·592]	+ *0·60*	+ *0·68*	+ *51*	—	+ 0·4
5		99·5	—	[1·172]	[1·666]	+ *2·38*	+ *2·62*	+ *139*	—	+ 2·3
6		20·0	185	1·175	1·559	— 0·55	— 0·55	+ 14	+ 16	— 0·55
7		20·2	201	1·121	1·548	— 0·26	— 0·25	+ 20	+ 22	— 0·25
8		48·2	206	1·143	1·552	— *0·37*	— *0·37*	+ *19*	+ *19*	— 0·45
9		17·5	218	1·086	1·514	+ 0·08	+ 0·12	+ 28	—	+ 0·1
10		20·2	220	1·094	1·545	— 0·10	— 0·07	+ 22	+ 23	— 0·05
11		21·6	120 (18″)	1·066	1·540	+ 0·06	+ 0·09	+ 27	+ 29	+ 0·1
12		17·7	108 (25″)	1·343	1·566	— 0·64	— 0·63	+ 20	+ 21	— 0·65

Tabelle 5 (Fortsetzung).

Nr.	Formel	$t°$	Siedep. i. Grad.	d_4^{20}	n_{Hc}^{20}	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha)$ %	$E(\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha)$ %	$E\Sigma_D^{20}$
13		20·2	102 (11″)	1·141	1·529	− 0·10	− 0·09	+ 18	—	− 0·1
14		18·8	300	1·187	1·549	+ 0·42	+ 0·44	+ 21	—	+ 0·45

gegen nicht. Ferner existiert im Pyrazol eine Stellung des Substituenten zwischen beiden Heteroatomen, die der 2-Stellung im Oxazol analog wäre, nicht. Schliesslich ist bei den Oxazolen eine Substitution in 1-Stellung, wie sie bei den meisten Pyrazolen unserer Versuchsreihe vorliegt, unmöglich. Dass die Heteroatome in den Oxazolen voneinander verschieden sind, kann einen weiteren Unterschied in dem spektrochemischen Verhalten der Stammsubstanzen hervorrufen.

Der Stammkörper, das einfache Oxazol selbst, ist noch unbekannt. Es lässt sich aber aus den folgenden Vergleichen ein vermutliches spektrochemisches Verhalten mit ziemlicher Sicherheit ableiten.

Bei einer ganzen Reihe von Verbindungen mit einem Fünfring werden durch die Angliederung eines Benzolringes die Depressionen der monocyclischen Substanz in kräftige Exaltationen verwandelt, wie aus den vier ersten Paaren der nachstehenden Tabelle ersichtlich ist.

Die spektrochemischen Konstanten der Fünfringe mit besonders starken Depressionen werden durch die Kondensation nur soweit beeinflusst, dass die Depressionen vermindert werden. Ein Beispiel hierfür ist das Dimethylthiazol und Thiazol. Sind die Depressionen der Stammsubstanzen weniger stark, so werden sie in Exaltationen verwandelt. Nun zeigt das Benzoxazol so niedrige $E\Sigma$-Werte wie kein anderer Vertreter des kondensierten Systems in dieser Tabelle. Wir können also mit Recht vermuten, dass der einfache Fünfring ganz ausserordentlich tiefe Depressionen aufweisen wird. Die Differenzen im spezifischen Brechungsvermögen der nichtkondensierten und der entsprechenden kondensierten Substanzen der Tabelle bewegen sich durchweg zwischen 1·5 und 2. Wir würden also, wenn wir diesen Betrag von den Exaltationen im Brechungsvermögen des Benzoxazols abziehen, für diesen Körper zu Depressionen von etwa — 2 kommen, die noch niedriger sind als die Konstanten des Isoxazols.

Tabelle 6.

Nr.	Name	Formel	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha)$ %	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$ %
1[1]	Furan		— 0·97	— 1·10	— 8	— 8
2[2]	Cumaron . . .		+ 0·55	+ 0·59	+ 31	+ 35
3[3]	Thiophen . . .		— 1·30	— 1·31	— 3	— 4
4[4]	Thionaphten. .		+ 0·60	+ 0·68	+ 38	+ 45
5[5]	Pyrazol		— 0·35	— 0·40	— 18	— 23
6[5]	1-Alkylindazol.		+ 1·23	+ 1·31	+ 46	+ 49
7[6]	Isoxazol		— 1·87	— 1·92	— 26	— 25
8[7]	Anthranil . . .		+ 0·37	— 0·43	+ 52	+ 66
9	[Oxazol]		—	—	—	—
10	Benzoxazol . .		— 0·59	— 0·57	+ 20	+ 18
11[8]	Dimethylthiazol		— 1·36	— 1·39	— 5	— 6
12[8]	Benzthiazol . .		— 0·34	— 0·31	+ 22	+ 23

[1] Ann. d. Chemie **437**, 80 (1924).
[2] Ann. d. Chemie **408**, 261 (1915).
[3] Ann. d. Chemie **408**, 257 (1915).
[4] Ann. d. Chemie **408**, 281 (1915).
[5] Loc. cit. [6] Loc. cit. [7] Ann. d. Chemie **437**, 80 (1924).
[8] Aus Tabelle 4 dieser Arbeit.

Die $E\Sigma$-Werte der substituierten Oxazole bestätigen diesen Schluss, da sie alle sehr tief sind. Vor allem ist in dieser Hinsicht von Bedeutung, dass die Depressionen im spezifischen Brechungsvermögen der beiden Dimethylderivate des Oxazols (1 und 2) stärker sind als die des Dimethylisoxazols. Es muss indessen nachdrücklich betont werden, dass die hier besprochenen Unterschiede zum Teil von der Art der Berechnung abhängen, die Molrefraktionen und -dispersionen selber in beiden Körpergruppen dagegen wenig voneinander abweichen, wie die folgende Tabelle lehrt.

Tabelle 7.

Name	Gefundene Werte			
	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
α-γ-Dimethylisoxazol . .	25·99	26·14	0·52	0·83
Dimethyloxazole (Mittel)	25·75	25·81	0·52	—
α-Phenylisoxazol	42·31	42·77	1·50	2·32
5-Phenyloxazol	42·64	43·12	1·68	—
γ-Phenylisoxazol	41·34	41·72	1·30	2·13
4-Phenyloxazol	41·53	42·06	1·50	2·32
Benzoxazol	32·43	32·72	0·99	1·63
Benzisoxazol	32·69	32·99	1·05	1·73

Bei der Berechnung der theoretischen Werte für den doppelt gebundenen Stickstoff sind zwei verschiedene Reihen von Atomrefraktionen und -dispersionen verwendet worden, nämlich

für $C-N=C$ [1]	4·03	4·10	0·16	0·25
„ $C=N-O$ [2]	3·851	3·901	0·167	0·239

Diese Werte sind aus Beobachtungen an acyclischen Substanzen abgeleitet worden: aus Alkylidenaminen und Oximen. Je nachdem die Unterschiede in den beiden Zahlenreihen beim Übergang jener Verbindungen in cyclische Körper erhalten bleiben oder sich ändern, wird man zu verschiedenen EM- und $E\Sigma$-Werten kommen; man darf daher bei Vergleichen nicht, wie es sonst meist erlaubt ist, ausschliess-

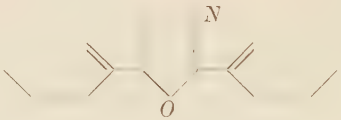
1) Loc. cit.

2) v. Auwers und Ottens, Ber. **57**, 456 (1924).

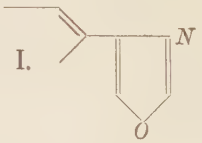
lich diese abgeleiteten Werte heranziehen, sondern muss auch die tatsächlich gefundenen berücksichtigen.

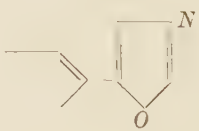
Nun sei noch kurz betrachtet, wie die einzelnen Substituenten an den verschiedenen Stellen auf die optischen Konstanten einwirken. Wir bemerken überall eine Erhöhung der Werte, die natürlich am stärksten ist, wenn der eintretende Substituent eine Phenylgruppe ist. Während ein Phenyl in 4-Stellung die Konstanten weniger stark beeinflusst als in 5-Stellung, ist es bei dem Methyl umgekehrt, denn das 2, 5-Dimethyloxazol (Nr. 2) weist einen weit niedrigeren Wert auf als das isomere 2, 4-Dimethyloxazol (Nr. 1). Die Dichten und die Brechungsindices aber sind bei dem 2, 4-Dimethyl- und dem 4-Phenylderivat (Nr. 1 und 3) tiefer als bei dem entsprechenden 1, 5-Dimethyl- und 5-Phenylderivat (Nr. 2 und 4), ebenso die Siedepunkte.

Eine besonders hohe Exaltation, die auch in dem Dispersionswert stark ausgeprägt ist, haben wir in dem 2, 5-Diphenylderivat (Nr. 5), was entweder auf das Phenyl zwischen den beiden Heteroatomen oder auf die Kombination der beiden schweren Phenylreste an zwei voneinander getrennten Stellen im Molekül zurückgeführt werden kann. Diese Anschauung ist bereits bei den Pyrazolen genauer entwickelt worden. Eine andere Erklärung hierfür wäre die hier auftretende vierfache Konjugation, die mit der einen Doppelbindung des Benzolkerns beginnt und über die beiden Doppelbindungen des Fünfringes bis zur Doppelbindung des zweiten Benzolkerns fortgeht, wie das Schema veranschaulicht:



Ebenso könnte man sich die Erscheinung, dass die Phenylgruppe in der 4-Stellung weniger stark die Werte erhöht als in der 5-Stellung, erklären. Denn in dem ersten Falle haben wir nur eine Konjugation der Doppelbindung des Benzolkerns mit einer Doppelbindung des Fünfringes, dessen andere Doppelbindung nicht aktiviert wird (I). In dem zweiten Falle aber werden beide Doppelbindungen zur Erhöhung der optischen Konstanten beitragen können (II).

I. 

II. 

Bemerkenswert ist, dass ein Phenyl sowohl in 5- wie in 3-Stellung einen stärker exaltierenden Einfluss ausübt als die Anschweissung eines Benzolkerns im Benzoxazol.

Ein Vergleich der verschiedenen Benzoxazole untereinander ergibt eine Bestätigung bereits bekannter Regelmässigkeiten. Eine Methylgruppe vermindert die Depression des Stammkörpers; ebenso ist mit zunehmender Zahl der eintretenden Methylgruppen eine zunehmende Abschwächung der Depression zu beobachten. Der Ort der Substitution ist hierbei unwesentlich.

Dass die $E\Sigma$-Werte des 2, 4, 6-Trimethylbenzoxazols (Nr. 11) nicht höher sind als die des 2, 5-Dimethylbenzoxazols (Nr. 9), kann verschiedene Ursachen haben. Wie schon vorher erwähnt, wirken die Methylgruppen nur bis zu einer bestimmten Anzahl im Molekül exaltierend. Dass diese Zahl hier bei drei Substituenten schon erreicht ist, wo ein Benzol- und ein Fünfring kondensiert sind, ist nicht anzunehmen. Näher liegt der Gedanke, dass die 5-Stellung durch besonders hohe Exaltationen ausgezeichnet sei. Denn schon bei den Cumaronen[1]) hat sich gezeigt, dass die Körper, die in para-Stellung zum Ringsauerstoff substituiert sind, von vornherein durch höhere Werte gekennzeichnet sind. Ob dieser Fall bei den Benzoxazolen ohne weiteres zutrifft, kann freilich auf Grund dieses einzigen Falles nicht mit Sicherheit behauptet werden.

Ein Chloratom beeinträchtigt die Depression weniger als Methyl, was aus dem Vergleich des 2-Chlorbenzoxazols (Nr. 12) mit dem 2-Methylbenzoxazol (Nr. 7) hervorgeht.

Schliesslich wurden noch zwei Isomere von verschiedenartiger Konstitution untersucht: das 2-Äthoxybenzoxazol (Nr. 13) und das 3-Äthyl-2-oxo-[2, 3-dihydro]-benzoxazol (Nr. 14). Hätten sich bei diesen beiden Körpern deutlich hervortretende Unterschiede ergeben, so hätte man die Struktur der zugrundeliegenden Stammsubstanz aufklären können, je nachdem, welchem Körper ihr spektrochemisches Verhalten vergleichbar gewesen wäre. Nun sind aber die Unterschiede wider Erwarten ziemlich gering, und so wäre ein sicherer Schluss kaum möglich gewesen, zumal man die hochschmelzende Stammsubstanz in Chinolin hätte untersuchen müssen, wodurch eine weitere Unsicherheit bedingt gewesen wäre. Darum wurde auf die Untersuchung der Stammsubstanz verzichtet.

---

[1]) Ann. d. Chemie **408**, 261 (1915).

Ergebnis.

1. Die Oxazole und die Benzoxazole zeigen auffallend starke Depressionen.

2. Der Eintritt eines Methyls erhöht die Werte, jedoch nur in sehr geringem Masse.

3. Stärker exaltierend wirkt Phenyl und zwar in 5-Stellung kräftiger als in 4-Stellung.

4. Durch Kondensation mit einem Benzolring wird die Depression vermindert, jedoch wirkt diese Verschweissung weniger stark als der Eintritt eines Phenyls in den Heteroring.

5. Methyl im Benzoxazol wirkt ebenfalls erhöhend, besonders stark in der para-Stellung zum Ringsauerstoff.

6. Je mehr Methylgruppen eintreten, um so stärker ist die Verminderung der Depression.

7. Chlor in 2-Stellung ist weniger wirksam als Methyl an gleicher Stelle.

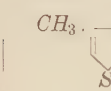
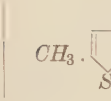
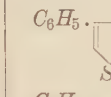
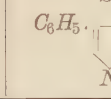
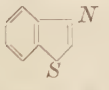
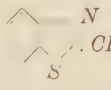
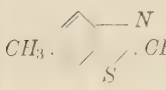
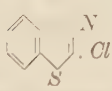
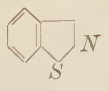
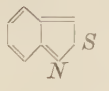
IV. Die Thiazole und Isothiazole.

Unter den untersuchten Thiazolen finden sich mehrere, die ganz analog den Oxazolen in der unten gebrachten Tabelle gebaut sind.

Wir finden auch hier beim Eintritt von Methylgruppen eine Verminderung der Depression; auch ist wiederum der Ort der Substituenten unwesentlich. Phenyl wirkt, wie zu erwarten, noch stärker; ebenso wie bei den Oxazolen bedingt der einfache Eintritt eines Phenyls eine kräftigere Verminderung der Depression als Verschweissung mit einem Benzolkern in α, β-Stellung zum Benzthiazole. Die Wirkung von Phenyl ist in 2- und 4-Stellung in bezug auf das Brechungsvermögen ziemlich gleich; dass die Dispersion im ersten Falle stärker erhöht wird, kann man wieder dadurch erklären, dass Phenyl in 2-Stellung mit den beiden Doppelbindungen des Ringes eine fortlaufende Konjugation bildet, während bei 4-Stellung eine gekreuzte Konjugation entsteht. Ganz besonders hoch sind die Exaltationen natürlich in dem Diphenylthiazol (Nr. 5), jedoch reichen sie nicht an die des 2,5-Diphenyloxazols heran, da die Lage der Doppelbindungen nicht so günstig ist, dass eine Konjugation von vier Doppelbindungen gebildet werden kann.

In den Benzoxazolen wirkt wieder Chlor weniger stark als Methyl. Das Benzisothiazol besitzt im Gegensatz zum Benzthiazol ein erheblich grösseres Brechungs- und Zerstreuungsvermögen, worauf später im Vergleich mit anderen Körpern noch eingegangen werden soll.

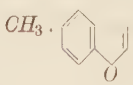
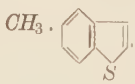
Tabelle 8. Thiazole und Isothiazole.

Nr.	Formel	Proz.-Gehalt	t^0	Siedepunkt i. Grad.	d_4^{20}	n_{He}^{20}	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha)$ %	$E(\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha)$ %	$E\Sigma_D^{20}$
1		100	20·3	143	1·057	1·509	— 1·36	— 1·39	— 5	— 6	— 1·4
2		100	20·9	153	1·058	1·511	— 1·33	— 1·36	— 5	—	— 1·35
3		100	21·2	136 (13″)	1·187	1·637	+ 0·10	+ 0·19	+ 54	—	+ 0·2
4		100	57·0	173 (10″)	[1·214]	[1·643]	+ *0·06*	+ *0·10*	+ *36*	—	± 0·0
5		100	98·2	280 (11″)	[1·238]	[1·689]	+ *0·98*	+ *1·12*	+ *75*	—	+ 0·85
		23·221	20·6	—	—	—	+ 1·06	+ 1·18	+ 73	—	+ 1·2
6		100	22·2	230	1·241	1·640	— 0·34	— 0·31	+ 22	+ 23	— 0·3
7		100	19·4	238	1·176	1·616	± 0·00	+ 0·03	+ 26	—	+ 0·05
8		100	19·3	262	1·140	1·606	+ 0·24	+ 0·28	+ 32	+ 32	+ 0·3
9		100	18·8	245	1·370	1·633	— 0·22	— 0·19	+ 27	+ 27	— 0·2
1		100	56·5	—	[1·256]	[1·642]	— *0·14*	— *0·10*	+ *32*	—	— 0·2
2		100	19·2	235	1·241	1·661	+ 0·44	+ 0·58	+ 70	—	+ 0·6

Im allgemeinen, wenn auch nicht immer, liegen die $E\Sigma$-Werte der Thiazole nicht ganz so tief wie die der Oxazole. Substituenten üben, wie die vorstehende Betrachtung ergibt, gleichartigen Einfluss

aus, so dass das spektrochemische Gesamtverhalten beider Körpergruppen recht ähnlich ist. Dasselbe gilt für die Cumarone und Thionaphtene:

Tabelle 9[1]).

Nr.	Formel	d_4^{20}	n_D^{20}	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha)$ %	$E(\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha)$ %	$E\Sigma_D^{20}$
1		1·094	1·5665	+ 0·55	+ 0·59	+ 31	+ 35	+ 0·6
2		1·165	1·6405	+ 0·60	+ 0·68	+ 38	+ 39	+ 0·65
3		1·144	1·5586	+ 0·62	+ 0·68	+ 39	+ 42	+ 0·65
4		1·203	1·6248	+ 0·58	+ 0·64	+ 45	—	+ 0·65
5		1·104	1·5468	+ 0·64	+ 0·69	+ 38	+ 41	+ 0·7
6		1·157	1·6040	+ 0·62	+ 0·70	+ 44	+ 47	+ 0·7
7		1·060	1·5567	+ 0·70	+ 0·75	+ 34	+ 38	+ 0·75
8		1·113	1·6155	+ 0·67	+ 0·74	+ 36	+ 39	+ 0·75

Hier haben ebenso wie bei den Oxazolen und Thiazolen auch die schwefelhaltigen Substanzen etwas höhere Dichten und Brechungsindices.

Vergleicht man dagegen die einfachen Stammkörper Thiophen und Furan miteinander, so findet man unerwartet grosse Unterschiede im spezifischen Brechungsvermögen.

[1]) Entnommen der Tabelle II aus v. Auwers, Ann. d. Chemie **408**, 261, 262 ff. (1915).

Man sieht aus diesen Vergleichen wieder, wie vorsichtig man mit Schlussfolgerungen auf diesem Gebiete sein muss und wie man Erfahrungen, die an einer Körpergruppe gesammelt worden sind, nicht ohne weiteres auf eine andere übertragen darf, auch wenn Analogien dazu zu berechtigen erscheinen.

Name	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha)$ %	$E(\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha)$ %
Thiophen	— 1·30	— 1·31	— 3	— 4
Furan	— 0·97	— 1·10	— 8	— 8

Das zum Schluss aufgeführte Benzisothiazol entspricht in seiner Bauart dem Anthranil. Eine Zusammenstellung der $E\Sigma$-Werte ergibt folgendes Bild:

Formel	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha)$ %	$E(\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha)$ %
[1]	+ 0·37	+ 0·43	+ 52	+ 66
	+ 0·44	+ 0·58	+ 70	—

Wie man sieht, besteht in diesem Falle wieder zwischen dem *O*- und dem *S*-Derivat in ihrem spektrochemischen Verhalten eine weitgehende Ähnlichkeit.

Ergebnis.

1. Die Thiazole zeigen im Durchschnitt eine etwas geringere Depression als die entsprechenden Oxazole und weisen im übrigen in ihrem optischen Verhalten ganz die dort beobachteten Regelmässigkeiten auf.

2. Das Benzthiazol und das Benzisothiazol entsprechen nicht nur in ihrer Struktur sondern auch in ihrem optischen Verhalten durchaus dem Benzoxazol und dem Anthranil.

---

[1] Loc. cit.

V. Die Imidazole, Amidine und Cyanamide.

Betrachten wir diese Reihe der Glyoxaline oder Imidazole, so fällt die ausserordentlich starke Gleichförmigkeit der verschiedenen Derviate sowohl in den Refraktions- als auch in den Dispersionswerten auf. Bei dieser geringen Änderung der Konstanten kann man natürlich keine allgemeingültigen Gesetzmässigkeiten aufstellen.

Tabelle 10. Imidazole.

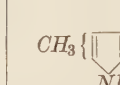
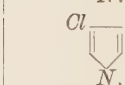
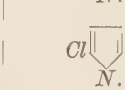
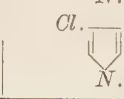
Nr.	Formel	t°	Siedep. i. Grad.	d_4^{20}	n_{He}^{20}	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta-\Sigma_\alpha)$ %	$E(\Sigma_\gamma-\Sigma_\alpha)$ %	$E\Sigma_D^{20}$
1		100·9	256	[1·111]	[1·516]	— *1·71*	— *1·79*	— *18*	—	— 1·5
2		14·3	263	1·037	1·505	— 1·32	— 1·37	— 13	—	— 1·35
3		20·5	197	1·033	1·493	— 2·21	— 2·27	— 22	— 20	— 2·25
4		19·6	223	0·970	1·480	— 1·71	— 1·76	— 19	— 17	— 1·75
5		19·7	245	0·942	1·474	— 1·56	— 1·61	— 15	— 14	— 1·6
6		16·1	205	0·997	1·489	— 1·78	— 1·84	— 19	—	— 1·85
7		21·8	211	0·982	1·487	— 1·67	— 1·74	— 15	— 14	— 1·75
8		19·1	202	1·252	1·511	— 1·63	— 1·68	— 18	— 16	— 1·7
9		19·8	245	1·248	1·513	— 1·44	— 1·50	— 19	— 16	— 1·5
10		17·5	215	1·139	1·499	— 1·22	— 1·25	— 14	— 12	— 1·25
11		16·3	260	1·157	1·501	— 1·52	— 1·56	— 15	—	— 1·55

Tabelle 10 (Fortsetzung).

Nr.	Formel	$t°$	Siedep. i. Grad.	d_4^{20}	n_{He}^{20}	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha)$ %	$E(\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha)$ %	$E\Sigma_D^{20}$
12		15·4	277	1·135	1·598	— 0·82	— 0·82	+ 8	+ 11	— 0·8
13		17·1	273	1·126	1·600[1]	— 0·14	— 0·12	+ 21	+ 26	— 0·1[2]
14		19·8	294	1·072	1·580[1]	+ 0·09	+ 0·11	+ 25	+ 29	+ 0·1
15		20·8	305	1·035	1·563[1]	+ 0·13	+ 0·16	+ 25	+ 28	+ 0·1

Die Methylgruppen in 2-Stellung verändern z. B. die Werte kaum. Das 1, 2-Dimethylimidazol (Nr. 6) ist in seinem optischen Verhalten nicht wesentlich vom 1-Methylimidazol (Nr. 3) unterschieden.

Überraschend sind die Konstanten des (4)5-Methylderivates (Nr. 2). Im allgemeinen schwächen Alkyle, die sich bei ihrem Eintritt an Kohlenstoff binden, die Depression nicht, aber hier ist eine solche Schwächung deutlich bemerkbar. Diese merkwürdige Erscheinung steht ohne Analogie da, und es ist bisher kein Grund hierfür einzusehen[3]). Auch beim Vergleich vom 1, 2-Dimethylglyoxalin (Nr. 7) mit dem 1-Derivat (Nr. 3) können wir dieselbe Tatsache feststellen, wenn auch hier die Depression in bedeutend geringerem Masse abgeschwächt wird.

Die Alkylreste am Stickstoff setzen die optischen Daten der Refraktion herab und zwar um so stärker, je höher die eintretenden Homologen sind. Das 1-Methylglyoxalin (Nr. 3) hat geringere Depressionen als das 1-Propylderivat (Nr. 4), und dieses wieder bleibt hinter dem Amylderivat (Nr. 5) zurück.

Phenyl hingegen schwächt, wenn die Substitution am Stickstoff erfolgt, die Depression ab, wie bereits bei den Pyrazolen beobachtet wurde. Hier zeigt das 1-Phenylglyoxalin weit höhere Konstanten als das gemeine Imidazol (Nr. 1).

---

[1]) Werte für n_D^{20}. [2]) Brühl, Zeitschr. f. physik. Chemie **22**, 390 f. (1897).

[3]) Erst bei der Zusammenstellung der Werte fiel diese Abweichung auf. Leider konnte ich nicht durch eine zweite optische Untersuchung die Richtigkeit der Werte noch einmal prüfen, da das Präparat bereits nach Göttingen zurückgesandt war.

Die Chlor-Derivate weisen fast durchweg niedrigere Konstanten auf als die entsprechenden nicht chlorierten Substanzen, jedoch sind hier wie bei den alkylierten Derivaten alle Unterschiede so wenig hervorstechend, ausserdem sehr schwankend, so dass die optische Methode zu keinerlei Aufklärung zu gebrauchen ist. Das 1-Äthyl-2-methyl-5-chlorglyoxalin (Nr. 10) hat nicht andere Werte als das 1-Äthyl-2-methylglyoxalin (Nr. 7). Das 1-Methyl-4-chlorglyoxalin (Nr. 9) hat durch den Eintritt des Chlor in 4-Stellung geringere Depressionen als das entsprechende 1-Methylglyoxalin (Nr. 3), wenn auch die Differenz nur sehr gering ist. Da hingegen hat das 1-Äthyl-2-methyl-4-chlorglyoxalin (Nr. 11) niedrigere Werte als das nicht chlorierte 1-Äthyl-2-methylglyoxalin (Nr. 7).

Bei allen Körpern der Reihe der Glyoxaline fallen die äusserst starken Depressionen des Brechungsvermögens auf. Während das ganz ähnlich gebaute Pyrazol einen $E\Sigma$-Wert von nur — 0·6 aufweist, liegt der Wert des Imidazols noch unterhalb — 2, also sogar noch tiefer als der mutmassliche Wert des Oxazols. Dichte und Brechungsvermögen sind bei dem Imidazol grösser als bei dem Pyrazol. Diese Unterschiede kehren in der ganzen Reihe der Imidazole und Pyrazole wieder. Bei den Imidazolen finden wir ein äusserst geringes spezifisches Brechungsvermögen und verhältnismässig hohe Dichten und grössere Brechungsindices als bei den Pyrazolen. Die $E\Sigma$-Werte kommen nie über — 1 hinaus; bei den meisten Derivaten liegen sie in der Nähe von — 2.

Um zu prüfen, ob diese Zahlenwerte typisch für diese Lage der Stickstoffatome im Ring sind, wurden eine Anzahl acyclischer Körper untersucht, die dieselbe Anordnung der Stickstoffatome $N = C - N$ aufweisen, nämlich die Amidine. Da die Amidine sehr empfindlich gegen Wasser und die Kohlensäure der Luft sind, konnte nur eine kleine Auswahl von ihnen in einem für die Untersuchung hinreichend reinen Zustand dargestellt werden.

Die einfachsten Amidine konnten leider nicht untersucht werden, weil die Gefrierpunkte derselben zu hoch liegen. Die in der Tabelle aufgeführten sauerstoffhaltigen Körper bieten Ersatz. Diese Änderung kann keinen grossen Einfluss auf die Werte haben, da sie bei der Berechnung der theoretischen Werte berücksichtigt ist. Die $E\Sigma$-Werte liegen durchweg beträchtlich höher als die der Imidazole, die Dichten und Brechungsindizes bedeutend niedriger. Das Diäthylacetamidin kommt den Werten der Imidazole noch am nächsten, ist aber doch noch soweit davon entfernt, dass diese Werte nicht miteinander ver-

Tabelle 11. Amidine und Cyanamide.

Nr.	Formel	t°	Siedep. in Grad	d_4^{20}	n_{He}^{20}	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta-\Sigma_\alpha)$ %	$E(\Sigma_\gamma-\Sigma_\alpha)$ %	$E\Sigma_D^{20}$
1	$CH\langle^{N.OCH_3}_{NH_2}$	20·2	157	1·049	1·463	+ 0·20	+ 0·22	+ 7	+ 18	+ 0·2
2	$CH\langle^{N.OC_7H_7}_{NH_2}$	100·7	—	[1·121]	[1·565]	+ 0·57	+ 0·59	+ 14	—	+ 0·3
3	$CH_3O.C\langle^{NH}_{NH_2}$	58·3	91 (14″)	[1·124]	[1·481]	+ 0·43	+ 0·45	+ 9	—	+ 0·35
4	$C_2H_5O.C\langle^{NH}_{NH_2}$	18·8	95 (15″)	1·056	1·472	+ 0·27	+ 0·28	+ 7	+ 11	+ 0·3
5	$C_2H_5.C\langle^{NH}_{N(C_2H_5)_2}$	14·8	83 (14″)	0·892	1·459	— 0·94	— 0·94	+ 3	+ 6	— 0·95
6	$\begin{array}{l} CH_2-N \\ \vert \qquad \Vert \\ CH_2 \quad C.CH_3 \\ \quad \diagdown \diagup \\ \quad NH \end{array}$	18·2	120 (65″)	—	—	— 0·71	— 0·76	—	+ 1	— 0·75[1])
7	$\begin{array}{l} CH_2-N \\ \vert \qquad \Vert \\ CH_2 \quad C.C_3H_7 \\ \quad \diagdown \diagup \\ \quad NH \end{array}$	17·0	214	0·961	1·486	— 0·74	— 0·77	± 0	+ 1	— 0·75[2])
1	$C\langle^{N}_{NH_2}$	57·0	—	[1·107]	[1·451]	+ 0·68	+ 0·69	+ 3	—	+ 0·55
2	$C\langle^{N}_{N(C_2H_5)_2}$	18·0	188	0·871	1·422	— 0·42	— 0·43	— 12	— 12	— 0·4
3	$C\langle^{N}_{N(C_3H_7)_2}$	21·5	95 (11″)	0·862	1·431	— 0·28	— 0·28	— 11	— 9	— 0·3
4	$C\langle^{N.C_3H_7}_{N.C_3H_7}$	23·0	72 (22″)	0·841	1·447	— 0·30	— 0·35	— 5	— 5	— 0·35[3])

gleichbar sind. Die Amidine verhalten sich optisch ziemlich normal und sind in ihren Konstanten durchaus den untersuchten acyclischen Cyanamidinen zur Seite zu stellen. Es kann also die erwähnte Anomalie in dem optischen Verhalten der Glyoxaline nicht auf der dort

1) In Alkohol. Brühl, Zeitschr. f. physik. Chemie **22**, 407 (1897).
2) Homogen. Brühl, a. a. O., S. 390 f.
3) Brühl, a. a. O., S. 218 f.

vorhandenen Atomgruppierung beruhen, nämlich darauf, dass sich ein Kohlenstoff zwischen zwei Stickstoffatomen befindet, an dessen einem es dazu mit mehrfacher Bindung haftet.

Bei genauerer Prüfung der Verhältnisse findet man übrigens, dass ein wesentlicher Unterschied in dem optischen Verhalten der Pyrazole und Imidazole in Wirklichkeit gar nicht besteht, sondern die scheinbare Differenz nur auf der Berechnung der „theoretischen" Molrefraktionen und -dispersionen beruht. Wie die folgende Tabelle zeigt, stimmen die gefundenen Molrefraktionen beider Körperklassen sogar zum Teil auffallend überein.

Name	Gefundene Werte			
	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Pyrazol[1] . . .	18·84	18·97	0·45	0·70
Glyoxalin . . .	18·64	18·77	0·45	—
1-Methylpyrazol	23·27	23·43	0·54	—
1-Methylglyoxalin	22·92	23·08	0·52	0·83
1-Phenylpyrazol	43·60	44·03	1·53	2·54
1-Phenylglyoxalin	42·86	43·25	1·35	2·20

Der Unterschied in den Depressionen ist also nur durch die „theoretischen" Werte hereingebracht worden. Zu ihrer Berechnung wurden für den doppelt gebundenen Stickstoff die aus den Beobachtungen an entsprechend gebauten acyclischen Verbindungen benutzt und zwar für:

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
$C=N-N$	3·40	3·46	0·19	0·34
$C=N-C$	4·03	4·10	0·16	0·25

Die Unterschiede in den vorstehenden Werten besagen, dass acyclische Substanzen mit derartigen verschieden gebundenen Stickstoffatomen ungleiche Molrefraktionen besitzen, aber es folgt daraus nicht ohne weiteres, dass dasselbe auch in entsprechenden ringförmigen Körpern der Fall sein muss. Die Untersuchung hat gelehrt, dass im Gegenteil die Unterschiede mit dem Ringschluss verschwinden, dass man also, wie so häufig, die an acyclischen Verbindungen gesammelten Erfahrungen nicht ohne weiteres auf ringförmige Körper übertragen darf.

[1] v. Auwers und Kohlhaas, loc. cit.

C. Beobachtungsmaterial.

Ein grosser Teil der Präparate, an denen die in den Tabellen zusammengestellten Beobachtungen ausgeführt worden sind, wurde mir zum Zwecke der Untersuchung von Doktoranden und Praktikanten des hiesigen Laboratoriums zur Verfügung gestellt. Ich bin Herrn Geheimrat v. Auwers hierfür zu grossem Danke verpflichtet. Ebenso möchte ich Herrn Geheimrat Wallach und Herrn Professor Windaus für die mir aus Göttingen zugesandten Präparate meinen Dank aussprechen.

Die folgenden Tabellen enthalten die neueren Bestimmungen; die Numerierung entspricht der Zählung in den Tabellen des theoretischen Teiles. Hinsichtlich der Herstammung und Darstellungsmethoden der Präparate sei auf die Fussnoten verwiesen.

Nr.	Name	Formel	Mol.-Gew.	t°	d_4^t	n_α^t	n_{He}^t
		I. Pyrazole.					
2	1, 5-Dimethylpyrazol[1]	$C_5H_8N^{II}N{-}N{=}CF$	96·08	15·75	0·9837	1·47827	1·48195
				16·9	0·9813	1·47875	1·48243
3	1, 3-Dimethylpyrazol[1]	$C_5H_8N^{II}N{-}N{=}CF$	96·08	17·1	0·9561	1·46878	1·47228
4	1-Äthyl-5-methylpyrazol[1]	$C_6H_{10}N^{II}N{-}N{=}CF$	110·10	13·3	0·9584	1·47444	1·47797
				18·0	0·9530	1·47162	1·47502
5	1-Äthyl-3-methylpyrazol[1]	$C_6H_{10}N^{II}N{-}N{=}CF$	110·10	16·2	0·9389	1·46571	1·4692
6	1-Benzyl-5-methylpyrazol[2]	$C_{11}H_{12}N^{II}N{-}N{-}CF_4$	172·12	16·4	1·0650	1·55247	1·5573
7	1-Benzyl-3-methylpyrazol[2]	$C_{11}H_{12}N^{II}N{-}N{=}CF_4$	172·12	16·5	1·0527	1·54808	1·5533
19	1, 5-Dimethylpyrazol-3-carbonsäuremethylester[1]	$C_7H_{10}O{<}O''N^{II}N{-}N{-}CF$	154·10	99·8	*1·0775*	*1·46890*	*1·4728*
20	1, 3-Dimethylpyrazol-5-carbonsäuremethylester[1]	$C_7H_{10}O{<}O''N^{II}N{-}N{-}CF$	154·10	12·85	1·1151	1·48854	1·4927
21	1-Äthyl-5-methylpyrazol-3-carbonsäureäthylester[1]	$C_9H_{14}O{\cdot}O''N^{II}N{-}N{-}CF$	182·13	20·2	1·0790	1·48838	1·4922
				21·8	1·0776	1·48743	1·49130
22	1-Äthyl-3-methylpyrazol-5-carbonsäureäthylester[1]	$C_9H_{14}O{<}O''N^{II}N{-}N{=}CF$	182·13	19·7	1·0403	1·47320	1·47709
23	1-Benzyl-5-methylpyrazol-3-carbonsäureäthylester[2]	$C_{14}H_{16}O{<}O''N^{II}N{-}N{=}CF_4$	244·15	15·6	1·1293	1·54567	1·55070
24	1-Benzyl-3-methylpyrazol-5-carbonsäureäthylester[2]	$C_{14}H_{16}O{<}O''N^{II}N{-}N{=}CF_4$	244·15	15·4	1·1150	1·53772	1·54294
25	3 (5)-Methylpyrazol-*N*-carbonsäureäthylester[3]	$C_7H_{10}O{<}O''N{-}N{-}CN{\cdot}COF$	154·10	12·9	1·1081	1·48124	1·48507
26	*N*-Acetyl-3 (5)-methylpyrazol[3]	$C_6H_8O''N{-}N{-}CN{\cdot}COF$	124·08	17·3	1·0746	1·48910	1·49346
27	*N*-Benzoyl-3 (5)-methylpyrazol[3]	$C_{11}H_{10}O''N{-}N{-}CN{\cdot}COF_4$	186·10	15·4	1·1500	1·57627	1·58317
28	3, 5-Dimethylpyrazol-*N*-carbonsäureäthylester[3]	$C_8H_{12}O{<}O''N{\cdot}N{=}CN{\cdot}COF$	168·12	12·4	1·0873	1·48075	1·48447
29	*N*-Acetyl-3, 5-methylchlorpyrazol[4]	$C_6H_7O''N{-}N{=}CN{-}COClF$	158·53	16·4	1·2409	1·50766	1·51198
				14·5	1·2448	1·50874	1·51315
				16·9	1·2404	1·50806	1·51253
30	*N*-Benzoyl-3, 5-methylchlorpyrazol[4]	$C_{11}H_9O''N{-}N{=}CN{-}COClF_4$	220·55	57·3	*1·2225*	*1·56544*	*1·57184*
32	1-Phenyl-5-methylpyrazol	$C_{10}H_{10}N^{II}N{-}N{-}CF_4$	158·10	15·4	1·0833	1·57900	1·58571
33	1-Phenyl-3-methylpyrazol	$C_{10}H_{10}N^{II}N{-}N{=}CF_4$	158·10	55·5	*1·0444*	*1·57103*	*1·57834*
38	1-Methyl-5-phenylpyrazol[5]	$C_{10}H_{10}N^{II}N{\cdot}N{-}CF_4$	158·10	14·5	1·0968	1·58038	1·58681
				16·2	1·0950	1·58129	1·58773
39	1-Methyl-3-phenylpyrazol[5]	$C_{10}H_{10}N^{II}N{-}N{=}CF_4$	158·10	100·5	*1·0224*	*1·55394*	*1·56074*

[1]) Präparate von Herrn H. Hollmann, Ber. **59**, 604 ff. (1926). [2]) Desgl., Ber. **59**, 1292 f. (1926).
H. Mauss, Journ. f. prakt. Chemie [2] **110**, 232—234 (1925). [5]) Nach W. Schmidt, Ber. **58**,
Abspaltung von Kohlendioxyd aus den Methylphenylpyrazol-3- und 5-carbonsäuren dargestellt und
stimmungen an diesen Präparaten sind daher an die Stelle der früheren Beobachtungen [Ann. d. Chemie

n_β^t	n_γ^t	M_α		M_D		$M_\beta - M_\alpha$		$M_\gamma - M_\alpha$		EM_α	EM_D	$E(M_\beta - M_\alpha)$	$E(M_\gamma - M_\alpha)$
		Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.				
I. Pyrazole.													
1·49070	1·49813	28·36	27·66	28·58	27·84	0·72	0·61	1·17	0·98	— 0·70	— 0·74	— 0·11	— 0·19 [6]
1·49120	1·49708		27·75		27·93		0·62		—	— 0·61	— 0·65	— 0·10	— [6]
1·48088	1·48852	28·36	27·98	28·58	28·15	0·72	0·61	1·17	1·00	— 0·38	— 0·43	— 0·11	— 0·17 [6]
1·48632	1·49366	32·96	32·31	33·20	32·52	0·79	0·69	1·29	1·11	— 0·65	— 0·68	— 0·10	— 0·18 [6]
1·48332	1·49045		32·33		32·53		0·68		1·10	— 0·63	— 0·67	— 0·11	— 0·19
1·47742	1·48480	32·96	32·46	33·20	32·67	0·79	0·70	1·29	1·14	— 0·50	— 0·53	— 0·09	— 0·15 [6]
1·56977	1·58065	52·27	51·68	52·69	52·05	1·37	1·33	2·23	2·15	— 0·59	— 0·64	— 0·04	— 0·08 [6]
1·56549	1·57633	52·27	51·94	52·69	52·35	1·37	1·35	2·23	2·19	— 0·33	— 0·34	— 0·02	— 0·04 [6]
1·48202	—	39·20	*39·82*	39·47	*40·11*	0·89	*0·95*	1·44	—	*+ 0·62*	*+ 0·64*	*+ 0·06*	— [6]
1·50325	1·51284	39·20	39·85	39·47	40·14	0·89	1·02	1·44	1·68	+ 0·65	+ 0·67	+ 0·13	+ 0·24 [6]
1·50166	1·50984	48·40	48·66	48·71	48·99	1·03	1·13	1·67	1·81	+ 0·26	+ 0·28	+ 0·10	+ 0·14
1·50082	1·50882		48·65		48·97		1·13		1·80	+ 0·25	+ 0·26	+ 0·10	+ 0·13
1·48664	1·49498	48·40	49·13	48·71	49·48	1·03	1·19	1·67	1·92	+ 0·73	+ 0·77	+ 0·16	+ 0·25
1·56284	1·57380	67·71	68·42	68·20	68·95	1·61	1·78	2·61	2·90	+ 0·71	+ 0·75	+ 0·17	+ 0·29 [6]
1·55520	1·56634	67·71	68·46	68·20	69·02	1·61	1·84	2·61	3·01	+ 0·75	+ 0·87	+ 0·23	+ 0·40 [6]
1·49436	—	38·95	39·59	39·22	39·86	0·85	0·92	1·40	—	+ 0·64	+ 0·64	+ 0·07	—
1·50444	1·51422	33·10	33·33	33·35	33·58	0·82	0·89	1·36	1·44	+ 0·23	+ 0·23	+ 0·07	+ 0·08
1·60071	—	52·41	53·57	52·84	54·10	1·40	1·85	2·30	—	+ 1·16	+ 1·26	+ 0·45	—
1·49338	—	43·55	43·98	43·84	44·27	0·92	0·99	1·51	—	+ 0·43	+ 0·43	+ 0·07	—
1·52273	1·53221	37·94	38·06	38·22	38·33	0·90	0·95	1·50	1·54	+ 0·12	+ 0·11	+ 0·05	+ 0·04
1·52320	1·53371		38·01		38·29		0·91		1·56	+ 0·07	+ 0·07	+ 0·01	+ 0·06
1·52347	1·53310		38·10		38·38		0·97		1·57	+ 0·16	+ 0·16	+ 0·07	+ 0·07
1·58801	*1·60294*	57·25	*58·80*	57·71	*59·35*	1·48	*1·92*	2·44	*3·16*	*+ 1·55*	*+ 1·64*	*+ 0·44*	*+ 0·72*
1·60285	—	47·67	48·50	48·07	48·96	1·30	1·62	2·11	—	+ 0·83	+ 0·89	+ 0·32	— [7]
1·59571	—	47·67	*49·74*	48·07	*50·26*	1·30	*1·75*	2·11	—	*+ 2·07*	*+ 2·19*	*+ 0·45*	— [7]
1·60312	—	47·67	48·00	48·07	48·43	1·30	1·52	2·11	—	+ 0·33	+ 0·36	+ 0·22	—
1·60412	1·61902		48·14		48·57		1·53		2·51	+ 0·47	+ 0·50	+ 0·23	+ 0·40 [8]
1·57803	—	47·67	*49·55*	48·07	*50·06*	1·30	*1·77*	2·11	—	*+ 1·88*	*+ 1·99*	*+ 0·47*	— [8]

[3] Nach Daniel, Journ. f. prakt. Chemie [2] **110**, 254—257 (1925). [4] Präparate von Herrn 539 f. (1925). [6] Bestimmungen von Herrn H. Hollmann. [7] Diese Präparate wurden durch durften als besonders rein angesehen werden. Die — von Herrn Dr. Mauss herrührenden — Be- **437**, 50 ff. (1924)] gesetzt worden. [8] Weitere Bestimmungen siehe Ber. **58**, 539 f. (1925).

Nr.	Name	Formel	Mol.-Gew.	$t°$	d_4^t	n^t	n_{He}^t
		I. Pyrazole.					
41	1, 3-Dimethyl-5-phenylpyrazol[1]	$C_{11}H_{12}N^{II}N{-}N{-}C_6F_4$	172·12	15·5	1·0656	1·57397	1·58035
42	1, 5-Dimethyl-3-phenylpyrazol[1]	$C_{11}H_{12}N^{II}N{-}N{-}C_6F_4$	172·12	15·8	1·0780	1·58906	1·59618
43	1-Äthyl-3-methyl-5-phenylpyrazol[1]	$C_{12}H_{14}N^{II}N{-}N{=}C_6F_4$	186·13	20·3	1·0333	1·55646	1·56226
44	1-Äthyl-5-methyl-3-phenylpyrazol[1]	$C_{12}H_{14}N^{II}N{-}N{-}C_6F_4$	186·13	20·7	1·0474	1·57456	1·58122
45	3, 5-Methylphenylpyrazol-*N*-carbonsäuremethylester[1]	$C_{12}H_{12}O{<}O''N{-}N{=}C{-}CO_6F_4$	216·12	100·0	*1·1170*	*1·54839*	*1·55504*
46	3, 5-Methylphenylpyrazol-*N*-carbonsäureäthylester[1]	$C_{13}H_{14}O{<}O''N{-}N{=}C{-}CO_6F_4$	230·13	100·3	*1·0836*	*1·53672*	*1·54300*
47	1-Methyl-3-chlor-5-phenylpyrazol[2]	$C_{10}H_9N^{II}N{-}N{=}C\,Cl\,F_4$	192·55	100·1	*1·1582*	*1·54954*	*1·55469*
				100·2	*1·1604*	*1·54954*	*1·55549*
48	1-Methyl-5-chlor-3-phenylpyrazol[2]	$C_{10}H_9N^{II}N{-}N{=}C\,Cl\,F_4$	192·55	100·2	*1·1591*	*1·55781*	*1·56432*
49	1-Äthyl-3-chlor-5-phenylpyrazol[2]	$C_{11}H_{11}N^{II}N{-}N{=}C\,Cl\,F_4$	206·57	21·8	1·1681	1·57028	1·57633
50	1-Äthyl-5-chlor-3-phenylpyrazol[2]	$C_{11}H_{11}N^{II}N{-}N{-}C\,Cl\,F_4$	206·57	21·9	1·1666	1·57714	1·58368
51	1 Benzyl-3-chlor-5-phenylpyrazol[2]	$C_{16}H_{13}N^{II}N{-}N{=}C\,Cl\,F_7$	268·58	99·5	*1·1517*	*1·57172*	*1·57773*
52	1-Benzyl-5-chlor-3-phenylpyrazol[2]	$C_{16}H_{13}N^{II}N{-}N{=}C\,Cl\,F_7$	268·58	99·6	*1·1496*	*1·57983*	*1·58662*
53	1-Acetyl-3-chlor-5-phenylpyrazol[2]	$C_{11}H_9O''N{-}N{=}CN{-}CO\,Cl\,F_4$	220·55	99·9	*1·1841*	*1·55003*	*1·55628*
54	1-Acetyl-5-chlor-3-phenylpyrazol[2]	$C_{11}H_9O''N{-}N{=}CN{-}CO\,Cl\,F_4$	220·55	99·9	*1·1919*	*1·55844*	*1·56520*
55	*N*-Benzoyl-3, 5-chlorphenylpyrazol[2]	$C_{16}H_{11}O''N{-}N{-}CN{-}CO\,Cl\,F_7$	282·57	100·6	*1·2036*	*1·59646*	*1·60452*
56	1, 5-Diphenylpyrazol[3]	$C_{15}H_{12}N^{II}N{-}N{-}C_6F_7$	220·12	100·0	*1·0696*	*1·58924*	*1·59681*
				100·8	*1·0707*	*1·58779*	*1·59518*
57	1, 3-Diphenylpyrazol[3]	$C_{15}H_{12}N^{II}N{-}N{-}C_6F_7$	220·12	100·7	*1·0794*	*1·61294*	*1·62264*
58	1, 5-Diphenyl-3-methylpyrazol[4]	$C_{16}H_{14}N^{II}N{-}N{-}C_6F_7$	234·14	101·2	*1·0436*	*1·57966*	*1·58690*
59	1, 3-Diphenyl-5-methylpyrazol[4]	$C_{16}H_{14}N^{II}N{-}N{-}C_6F_7$	234·14	99·0	*1·0650*	*1·59891*	*1·60705*
60	3, 5-Diphenyl-1-methylpyrazol[5]	$C_{16}H_{14}N^{II}N{-}N{-}C_6F_7$	234·14	100·6	*1·0664*	*1·60019*	*1·60826*
		II. Oxazole und Isoxazole.					
1	2, 4-Dimethyloxazol[6]	$C_5H_7O{<}C{-}N{-}C_6F$	97·07	15·3	0·9352	1·41399	1·41656
2	2, 5-Dimethyloxazol[7]	$C_5H_8O{<}C{-}N{-}C_6F$	97·07	20·9	0·9958	1·43529	1·43847

[1]) Präparate von Herrn H. Stuhlmann, Ber. **59**, 1048 ff. (1926). [2]) Präparate von Herrn von Herrn H. Stuhlmann, a. a. O. [5]) 3, 5-Diphenylpyrazol wurde mit Methyljodid im (16°, 746 mm). — $C_{16}H_{14}N_2$. Ber. *N* 12·0. Gef. *N* 12·0. [6]) Nach Schuftan, Ber. **28**, 3070 pfeiffer. [9]) Bestimmungen von Herrn Dr. Mauss.

n_β^t	n_γ^t	M_α		M_D		$M_\beta - M_\alpha$		$M_\gamma - M_\alpha$		EM_α	EM_D	$E(M_\beta - M_\alpha)$	$E(M_\gamma - M_\alpha)$
		Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.				
I. Pyrazole.													
1·59642	1·61132	52·27	53·30	52·69	53·78	1·37	1·69	2·23	2·80	+ 1·03	+ 1·09	+ 0·32	+ 0·57
1·61416	1·63089	52·27	53·81	52·69	54·34	1·37	1·85	2·23	3·06	+ 1·54	+ 1·65	+ 0·48	+ 0·83
1·57675	—	56·87	57·94	57·31	58·44	1·45	1·73	2·34	—	+ 1·07	+ 1·13	+ 0·28	—
1·59827	—	56·87	58·69	57·31	59·24	1·45	1·96	2·34	—	+ 1·82	+ 1·93	+ 0·51	—
1·57156	—	58·65	*61·49*	59·10	*62·10*	1·48	*2·13*	2·43	—	+ *2·84*	+ *3·00*	+ *0·65*	—
1·55847	—	63·24	*66·30*	63·72	*66·94*	1·55	*2·22*	2·55	—	+ *3·06*	+ *3·22*	+ *0·67*	—
1·57069	—	52·51	*52·93*	52·94	*53·34*	1·39	*1·67*	2·25	—	+ *0·42*	+ *0·40*	+ *0·28*	—
1·57026	—		*52·82*		*53·30*		*1·64*		—	+ *0·31*	+ *0·36*	+ *0·25*	—
1·58061	*1·59569*	52·51	*53·54*	52·94	*54·06*	1·39	*1·79*	2·25	*2·96*	+ *1·03*	+ *1·12*	+ *0·40*	+ *0·71*
1·59140	1·60478	57·11	58·04	57·55	58·55	1·46	1·75	2·37	2·85	+ 0·93	+ 1·00	+ 0·29	+ 0·48
1·59999	1·61504	57·11	58·69	57·55	59·23	1·46	1·88	2·37	3·10	+ 1·58	+ 1·68	+ 0·42	+ 0·73
1·59294	—	76·42	*76·70*	77·04	*77·36*	2·04	*2·32*	3·31	—	+ *0·28*	+ *0·32*	+ *0·28*	—
1·60356	—	76·42	*77·74*	77·04	*78·47*	2·04	*2·57*	3·31	—	+ *1·32*	+ *1·43*	+ *0·53*	—
1·57205	—	57·25	*59·34*	57·71	*59·90*	1·48	*1·95*	2·44	—	+ *2·09*	+ *2·19*	+ *0·47*	— [8]
1·58259	—	57·25	*59·70*	57·71	*60·29*	1·48	*2·11*	2·44	—	+ *2·45*	+ *2·58*	+ *0·63*	— [8]
1·62474	—	76·56	*79·93*	77·20	*80·81*	2·07	*3·04*	3·38	—	+ *3·37*	+ *3·61*	+ *0·97*	—
1·61542	—	66·98	*69·38*	67·56	*70·10*	1·89	*2·48*	3·05	—	+ *2·40*	+ *2·54*	+ *0·59*	—
1·61390	—		*69·17*		*69·87*		*2·47*		—	+ *2·19*	+ *2·31*	+ *0·58*	—
1·64779	—	66·98	*70·98*	67·56	*71·88*	1·89	*3·20*	3·05	—	+ *4·00*	+ *4·32*	+ *1·31*	—
1·60537	—	71·58	*74·63*	72·18	*75·39*	1·96	*2·68*	3·17	—	+ *3·05*	+ *3·21*	+ *0·72*	— [9]
1·62809	—	71·58	*75·10*	72·18	*75·93*	1·96	*2·93*	3·17	—	+ *3·52*	+ *3·75*	+ *0·97*	— [9]
1·62894	—	71·58	*75·13*	72·18	*75·95*	1·96	*2·88*	3·17	—	+ *3·55*	+ *3·77*	+ *0·92*	—
II. Oxazole und Isoxazole.													
1·42335	1·43242	27·07	25·94	27·28	26·08	0·59	0·51	0·96	—	— 1·13	— 1·20	— 0·08	—
1·44568	1·45210	27·07	25·45	27·28	25·61	0·59	0·53	0·96	0·85	— 1·62	— 1·67	— 0·06	— 0·11

H. Mauss, a. a. O., S. 222—230. [3] Nach W. Schmidt, a. a. O., S. 538—540. [4] Präparate Rohr auf 100° erhitzt. Farblose Kristalle. Schmp.: 69°. Sp_{18}: 223°. — 0·1061 g Sbst.: 11·2 cm³ *N* (1895). [7] Nach Gabriel, Ber. **43**, 1287 (1910). [8] Bestimmungen von Herrn Dr. Kroll-

Nr.	Name	Proz.-Gehalt	Formel	Mol.-Gew.	$t°$	d_4^t	n_α^t	n_{He}^t
	II. Oxazole und Isoxazole.							
3	4-Phenyloxazol[1]	—	C_9H_7ON	145·07	16·3	1·1180	1·55309	1·56162
4	5-Phenyloxazol[2]	—	C_9H_7ON	145·07	99·5	*1·0814*	*1·54857*	*1·55593*
5	2, 5-Diphenyloxazol[3]	—	$C_{15}H_{11}ON$	221·10	99·5	*1·0906*	*1·61990*	*1·63209*
					99·4	*1·0940*	*1·61651*	*1·62821*
6	Benzoxazol[4]	—	C_7H_5ON	119·05	20·0	1·1754	1·55348	1·55941
7	2-Methylbenzoxazol[5]	—	C_8H_7ON	133·07	20·2	1·1211	1·54162	1·54739
8	7-Methylbenzoxazol[6]	—	C_8H_7ON	133·07	48·2	*1·1124*	*1·53404*	*1·53944*
9	2,5-Dimethylbenzoxazol[7]	—	C_9H_9ON	147·08	17·5	1·0880	1·53966	1·54542
10	2, 7-Dimethylbenzoxazol[8]	—	C_9H_9ON	147·08	20·2	1·0938	1·53916	1·54462
11	2, 4, 6-Trimethylbenzoxazol[9]	—	$C_{10}H_{11}ON$	161·10	21·6	1·0651	1·53366	1·53902
					22·2	1·0656	1·53341	1·53878
12	2-Chlorbenzoxazol[10]	—	C_7H_4ONCl	153·50	17·7	1·3453	1·56087	1·56690
13	2-Äthoxybenzoxazol[11]	—	$C_9H_9O_2N$	163·08	20·2	1·1407	1·52403	1·52913
14	Benzoxazolon-*N*-äthyläther[12]	—	$C_9H_9O_2N$	163·08	18·8	1·1881	1·54375	1·54915
8	3-Methyl-5-phenylisoxazol[13]	—	$C_{10}H_9ON$	159·08	99·2	*1·0403*	*1·53603*	*1·54255*
9	5-Methyl-3-phenylisoxazol[14]	—	$C_{10}H_9ON$	159·08	99·3	*1·0433*	*1·52585*	*1·53134*
	Thiazole und Isothiazole.							
1	2, 4-Dimethylthiazol[15]	100	C_5H_7NS	113·13	20·3	1·0562	1·50465	1·50917
2	2, 5-Dimethylthiazol[16]	100	C_5H_7NS	113·13	20·9	1·0570	1·50595	1·51017
3	2-Phenylthiazol[17]	100	C_9H_7NS	161·14	21·6	1·1854	1·62683	1·63609
					20·8	1·1859	1·62700	1·63635
4	4-Phenylthiazol[18]	100	C_9H_7NS	161·14	57·0	*1·1749*	*1·61878*	*1·62669*
5	2, 4-Diphenylthiazol[19]	100	$C_{15}H_{11}NS$	237·16	98·2	*1·1554*	*1·64311*	*1·65341*
		23·221			20·6	1·1175	1·63076	1·63998
		17·851			20·9	1·1120	1·62709	1·63617
	Chinolin	100			20·6	1·0937	1·61752	1·62632
6	Benzthiazol[20]	100	C_7H_5NS	135·12	22·2	1·2384	1·63086	1·63853
7	2-Methylbenzthiazol[21]	100	C_8H_7NS	149·14	19·4	1·1763	1·60918	1·61640
8	2, 6-Dimethylbenzthiazol[22]	100	C_9H_9NS	163·14	19·3	1·1403	1·59930	1·60619
9	2-Chlorbenzthiazol[23]	100	C_7H_4NClS	169·57	18·8	1·3715	1·62627	1·63379
1	α,β-Benzisothiazol[24]	100	C_7H_5NS	135·12	56·5	*1·2154*	*1·61798*	*1·62528*
2	β,γ-Benzisothiazol[25]	100	C_7H_5NS	135·12	19·2	1·2415	1·65064	1·66128

[1]) Nach Lewy, Ber. **20**, 2578 (1887). [2]) Nach Bachstez, Ber. **47**, 3165 (1914). (Präparat
Ber. **10**, 1124 (1877). [5]) Nach Ladenburg, Ber. **9**, 1524 (1876). [6]) Nach A. W. Hof-
(1925). [8]) Durch Destillation von salzsaurem *o*-Amino-*o*-kresol mit essigsaurem Natrium. [9]) Nach
erste Präparat zersetzte sich beim Versuch, es unter gewöhnlichem Druck zu destillieren; das zweite
19, 2655 (1886). [12]) Nach Bender, Ber. **19**, 2269, 2952 (1886). (Präparat von Herrn Lüdke.)
[15]) Nach Hantzsch, Ann. d. Chemie **250**, 265 (1889). [16]) Nach Gabriel, Ber. **43**, 1287 (1910).
234 (1890). [18]) Nach Popp, Ann. d. Chemie **250**, 279 (1889). (Präparat von Herrn Kaysser.)
und Krohn, Ber. **21**, 60 (1888). Wurde über das salzsaure Salz gereinigt. [21]) Nach P. Jacobson,
mann, Ber. **12**, 1126 (1879). [24]) Präparat von Herrn R. Stollé [Ber. **58**, 2097 (1925)].
stimmungen von Herrn Dr. Jordan. [27]) Bestimmungen von Herrn Dr. Mauss.

n_β^t	n_γ^t	M_α		M_D		$M_\beta - M_\alpha$		$M_\gamma - M_\alpha$		EM_α	EM_D	$E(M_\beta - M_\alpha)$	$E(M_\gamma - M_\alpha)$
		Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.				
II. Oxazole und Isoxazole.													
1·57750	1·59104	41·77	41·53	42·14	42·06	1·11	1·50	1·78	2·32	— 0·24	— 0·08	+ 0·39	+ 0·54
1·57501	—	41·77	*42·64*	42·14	*43·12*	1·11	*1·68*	1·78	—	*+ 0·87*	*+ 0·98*	*+ 57*	—
1·66671	—	65·68	*71·20*	66·24	*72·32*	1·76	*4·24*	2·84	—	*+ 5·52*	*+ 6·08*	*+ 2·48*	—
1·66250	—		*70·67*		*71·75*		*4·16*		—	*+ 4·99*	*+ 5·51*	*+ 2·40*	—
1·57406	1·58743	33·08	32·43	33·37	32·72	0·87	0·99	1·41	1·63	— 0·65	— 0·65	+ 0·12	+ 0·22
1·56150	1·57436	37·68	37·33	37·99	37·66	0·94	1·13	1·53	1·86	— 0·35	— 0·33	+ 0·19	+ 0·33
1·55354	*1·56574*	37·68	*37·19*	37·99	*37·50*	0·94	*1·12*	1·53	*1·82*	*— 0·49*	*— 0·49*	*+ 0·18*	*+ 0·29*
1·55974	—	42·27	42·39	42·60	42·77	1·02	1·31	1·64	—	+ 0·12	+ 0·17	+ 0·29	— [26]
1·55827	1·57045	42·27	42·13	42·60	42·49	1·02	1·24	1·64	2·02	— 0·14	— 0·11	+ 0·22	+ 0·38
1·55245	1·56455	46·87	46·99	47·22	47·38	1·09	1·37	1·75	2·25	+ 0·12	+ 0·16	+ 0·28	+ 0·50
1·55231	1·56440		46·95		47·34		1·38		2·25	+ 0·08	+ 0·12	+ 0·29	+ 0·50
1·58217	1·59568	37·92	36·94	38·23	37·27	0·96	1·15	1·55	1·87	— 0·98	— 0·96	+ 0·19	+ 0·32
1·54170	—	43·91	43·75	44·25	44·10	1·03	1·22	1·66	—	— 0·16	— 0·15	+ 0·19	—
1·56247	—	42·63	43·31	42·96	43·67	1·02	1·23	1·65	—	+ 0·68	+ 0·71	+ 0·21	—
1·55988	—	46·19	*47·68*	46·56	*48·17*	1·18	*1·76*	1·88	—	*+ 1·49*	*+ 1·61*	*+ 0·58*	— [27]
1·54592	—	46·19	*46·79*	46·56	*47·20*	1·18	*1·49*	1·88	—	*+ 0·60*	*+ 0·64*	*+ 0·31*	— [27]
Thiazole und Isothiazole.													
1·51930	1·52830	33·30	31·76	33·56	31·99	0·81	0·77	1·32	1·24	— 1·54	— 1·57	— 0·04	— 0·08
1·52059	—	33·30	31·80	33·56	32·02	0·81	0·77	1·32	—	— 1·50	— 1·54	— 0·04	—
1·66058	—	48·01	48·18	48·43	48·74	1·32	2·04	2·14	—	+ 0·17	+ 0·31	+ 0·72	—
1·66083	—		48·16		48·73		2·05		—	+ 0·15	+ 0·30	+ 0·73	—
1·64775	—	48·01	*48·10*	48·43	*48·59*	1·32	*1·79*	2·14	—	*+ 0·09*	*+ 0·16*	*+ 0·47*	—
1·68126	—	71·92	*74·24*	72·53	*75·18*	1·97	*3·44*	3·20	—	*+ 2·32*	*+ 2·65*	*+ 1·47*	—
1·66389	—		74·43		75·33		3·41		—	+ 2·51	+ 2·80	+ 1·44	—
1·65972	—		74·10		75·00		3·43		—	+ 2·18	+ 2·47	+ 1·46	—
1·64863	—												
1·65810	1·67588	39·32	38·86	39·66	39·24	1·09	1·33	1·77	2·18	— 0·46	— 0·42	+ 0·24	+ 0·41
1·63461	—	43·91	43·91	44·28	44·33	1·16	1·46	1·89	—	± 0·00	+ 0·05	+ 0·30	—
1·62398	1·63998	48·51	48·90	48·89	49·35	1·23	1·62	2·00	2·64	+ 0·39	+ 0·46	+ 0·39	+ 0·64
1·65297	1·67052	44·16	43·78	44·52	44·20	1·17	1·48	1·91	2·43	— 0·38	— 0·32	+ 0·31	+ 0·52
1·64668	—	39·14	*38·95*	39·46	*39·32*	1·09	*1·44*	1·76	—	*— 0·19*	*— 0·14*	*+ 0·35*	—
1·68965	—	39·14	39·73	39·46	40·24	1·09	1·85	1·76	—	+ 0·59	+ 0·78	+ 0·76	—

von Herrn Heimke.) [3]) Nach E. Fischer, Ber. **29**, 207 (1896). [4]) Nach Ladenburg, mann und v. Möller, Ber. **14**, 570 (1881). [7]) Präparat von Herrn Dr. Jordan, Ber. **58**, 34 E. Borsche, Ber. **48**, 1710 (1915). [10]) Nach McCoy, Amer. Chem. Journ. **21**, 123 (1899). Das siedete unter einem Druck von 15 mm ohne Zersetzung bei 105°. [11]) Nach Sandmeyer, Ber. [13]) Nach Claisen und Lowman, Ber. **21**, 1149 (1888). [14]) Nach Claisen, Ber. **49**, 148 (1926). Wurde über das Pikrat (Schmp. 172°) gereinigt. [17]) Nach Hubacher, Ann. d. Chemie **259**, Schmp.: 52°. [19]) Nach Hubacher, a. a. O., S. 237. Schmp.: 92° bis 93°. [20]) Nach Möhlau Ber. **19**, 1067 (1886). [22]) Nach Jacobson und Ney, Ber. **22**, 907 (1889). [23]) Nach A. W. Hof- [25]) Nach Gabriel und Posner, Ber. **28**, 1027 (1895). (Präparat von Herrn Dersch.) [26]) Be-

Nr.	Name	Formel	Mol.-Gew.	$t°$	d_4^t	n_α^t	n_{He}^t
		Imidazole.					
1	Imidazol[1]	$C_3H_4N^{II}C-N=C$F	68·05	100·9	*1·0303*	*1·47625*	*1·48006*
2	4 (5)-Methylimidazol[2]	$C_4H_6N^{II}C\ N=C$F	82·07	14·3	1·0416	1·50367	1·50774
3	1-Methylimidazol[3]	$C_4H_6N^{III}C\ N-C$F	82·07	20·5	1·0325	1·48856	1·49244
4	1-Propylimidazol[3]	$C_6H_{10}N^{III}C-N-C$F	110·10	19·6	0·9705	1·47671	1·48021
5	1-Isoamylimidazol[3]	$C_8H_{14}N^{III}C-N-C$F	138·13	19·7	0·9427	1·47114	1·47425
6	1, 2-Dimethylimidazol[4]	$C_5H_8N^{III}C-N-C$F	96·08	16·1	1·0000	1·48665	1·49024
7	1-Äthyl-2-methylimidazol[2]	$C_6H_{10}N^{III}C-N=C$F	110·10	21·8	0·9807	1·48301	1·48660
8	1-Methyl-5-chlorimidazol[5]	$C_4H_5N^{III}C-N=CCl$F	116·52	20·5	1·2500	1·50630	1·51009
				17·7	1·2561	1·50783	1·51181
9	1-Methyl-4-chlorimidazol[6]	$C_4H_5N^{III}C-N=CCl$F	116·52	19·8	1·2483	1·50930	1·51308
10	1-Äthyl-2-methyl-5-chlorimidazol[5]	$C_6H_9N^{III}C-N=CCl$F	144·55	19·8	1·1415	1·49519	1·49888
				15·1	1·1417	1·49759	1·50129
11	1-Äthyl-2-methyl-4-chlorimidazol[6]	$C_6H_9N^{III}C\ N=CCl$F	144·55	16·8	1·1598	1·49864	1·50223
12	1-Phenylimidazol	$C_9H_8N^{III}C-N=C$F$_4$	144·08	15·4	1·1397	1·59335	1·59999
		Amidine und Cyanamide.					
1	Methylisuretin[7]	$C_2H_6O<N^{I}O-N-C$	74·04	20·2	1·0488	1·45957	1·46329
2	Benzylisuretin[8]	$C_8H_{10}O<N^{I}O-N=C$F$_3$	150·10	100·7	*1·0447*	*1·52367*	*1·52876*
3	*O*-Methylisoharnstoff[9]	$C_2H_6O<N^{I}H-N=C$	74·04	58·3	*1·0867*	*1·46057*	*1·46380*
4	*O*-Äthylisoharnstoff[9]	$C_3H_8O<N^{I}H-N\ C$	88·08	18·8	1·0571	1·46878	1·47199
5	Diäthylpropionamidin[10]	$C_7H_{16}N^{III}H\ N-C$	128·15	14·8	0·8956	1·45777	1·46089
				14·5	0·8971	1·45797	1·46108
1	Cyanamid[11]	$CH_2N^{I}N\equiv C$	42·04	57·0	*1·0690*	*1·43498*	*1·43777*
				57·0	*1·0730*	*1·43498*	*1·43777*
2	Diäthylcyanamid[12]	$C_5H_{10}N^{III}N\ C$	98·10	17·0	0·8738	1·42073	1·42308[14]
				18·9	0·8723	1·41954	1·42199
3	Dipropylcyanamid[12]	$C_7H_{14}N^{III}N=C$	126·13	24·4	0·8572	1·42744	1·42979[14]
				18·6	0·8637	1·42831	1·43071

[1]) Präparat von C. A. F. Kahlbaum. [2]) Präparate aus dem Göttinger Universitätslaboratorium. Methylierung. [5]) Das jeweils erste Präparat stammte von Herrn Wallach; das jeweils zweite [6]) Zu diesen Verbindungen gelangte man, indem man an die isomeren 5-Chlorderivate Methyl- bzw. wieder zersetzte. — Vgl. Sarasin, Helv. **7**, 720 (1924). [7]) Isuretin wurde nach Nef [Ann. d. und benzyliert. [8]) Nach Stieglitz und McKee, Ber. **33**, 1517 (1900). [9]) Das Hydrochlorid McKee [Amer. Chem. Journ. **26**, 257 (1901)] gewonnen. (Präparat von Herrn Ufer.) [10]) Nach Gold- und Silberscheideanstalt. [12]) Durch Umsetzung von Bromcyan mit Diäthyl- und Siedepunkte besassen, in ihren sonstigen Konstanten aber von den Angaben Brühls abwichen. Aminen, Cyankalium und Brom gewonnen wurden, nach einmaliger Destillation rein. [13]) Bestim-

n_β^t	n_γ^t	M_α		M_D		$M_\beta - M_\alpha$		$M_\gamma - M_\alpha$		EM_α	EM_D	$E(M_\beta - M_\alpha)$	$E(M_\gamma - M_\alpha)$
		Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.				
Imidazole.													
1·48980	—	19·80	*18·64*	19·99	*18·77*	0·55	*0·45*	0·85	—	*— 1·16*	*— 1·22*	*— 0·10*	—
1·51750	—	24·40	23·82	24·60	23·48	0·62	0·54	0·97	—	— 1·08	— 1·12	— 0·08	—
1·50157	1·50946	24·73	22·92	24·94	23·08	0·67	0·52	1·04	0·83	— 1·81	— 1·86	— 0·15	— 0·21
1·48829	1·49507	33·92	32·04	34·18	32·24	0·81	0·66	1·26	1·05	— 1·88	— 1·94	— 0·15	— 0·21
1·48205	1·48844	43·12	40·97	43·42	41·20	0·95	0·81	1·49	1·28	— 2·15	— 2·22	— 0·14	— 0·21
1·49926	—	29·33	27·62	29·56	27·79	0·74	0·60	1·15	—	— 1·71	— 1·77	— 0·14	—
1·49516	1·50221	33·92	32·06	34·18	32·27	0·81	0·69	1·26	1·08	— 1·86	— 1·91	— 0·12	— 0·18
1·51958	1·52766	29·57	27·71	29·81	27·88	0·75	0·61	1·17	0·99	— 1·86	— 1·93	— 0·14	— 0·18
1·52121	1·52920		27·64		27·83		0·62		0·98	— 1·93	— 1·98	— 0·13	— 0·19
1·52259	1·53076	29·57	27·89	29·81	28·06	0·75	0·61	1·17	0·98	— 1·68	— 1·75	— 0·14	— 0·19
1·50731	1·51476	38·77	36·94	39·05	37·17	0·89	0·76	1·40	1·23	— 1·83	— 1·88	— 0·13	— 0·17
1·50994	1·51727		37·09		37·32		0·77		1·23	— 1·68	— 1·73	— 0·12	— 0·17
1·51088	—	38·77	36·57	39·05	36·80	0·89	0·76	1·40	—	— 2·20	— 2·25	— 0·13	—
1·61650	1·63142	44·04	42·86	44·43	43·25	1·25	1·35	1·98	2·20	— 1·18	— 1·18	+ 0·13	+ 0·22
Amidine und Cyanamide.													
1·47203	1·47954	19·18	19·33	19·30	19·46	0·42	0·45	0·63	0·72	+ 0·15	+ 0·16	+ 0·03	+ 0·09
1·54125	—	43·08	*43·94*	43·41	*44·29*	1·08	*1·23*	1·69	—	*+ 0·86*	*+ 0·88*	*+ 0·15*	—
1·47149	—	18·37	*18·69*	18·47	*18·80*	0·35	*0·38*	0·52	—	*+ 0·32*	*+ 0·33*	*+ 0·03*	—
1·47940	1·48560	22·96	23·20	23·08	23·33	0·42	0·45	0·64	0·71	+ 0·24	+ 0·25	+ 0·03	+ 0·07
1·46845	1·47498	40·21	39·03	40·43	39·26	0·76	0·78	1·18	1·25	— 1·18	— 1·17	+ 0·02	+ 0·07
1·46864	1·47507		38·98		39·20		0·78		1·24	— 1·23	— 1·23	+ 0·02	+ 0·06
1·44446	—	9·96	*10·26*	10·01	*10·32*	0·19	*0·20*	0·27	—	*+ 0·30*	*+ 0·31*	*+ 0·01*	—
1·44435	—		*10·22*		*10·28*		*0·19*		—	*+ 0·26*	*+ 0·27*	*± 0·00*	—
1·42868	1·43293	28·85	28·45	29·00	28·59	0·54	0·47	0·82	0·72	— 0·40	— 0·41	— 0·07	— 0·10[13]
1·42760	1·43236		28·43		28·58		0·48		—	— 0·42	— 0·42	— 0·06	—
1·43537	1·44006	38·05	37·81	38·24	37·99	0·68	0·61	1·05	0·97	— 0·24	— 0·25	— 0·07	— 0·08[13]
1·43622	1·44096		37·60		37·78		0·60		0·96	— 0·45	— 0·46	— 0·08	— 0·09

[3]) Präparate von Herrn Wallach. [4]) Nach Jowett und Potter [Soc. **83**, 469 (1903)] durch
wurde nach den Vorschriften dieses Forschers [Ann. d. Chemie **184**, 34, 51 (1877)] dargestellt.
Äthyljodid anlagerte und die entstandenen quartären Salze durch Erhitzen über ihren Schmelzpunkt
Chemie **280**, 320 (1894)] dargestellt und nach Biddle [Ann. d. Chemie **310**, 3 f. (1900)] methyliert
wurde nach Stieglitz und Noble [Ber. **38**, 2243 (1905)] dargestellt, und die freie Base daraus nach
Pinner, Die Imidoäther und ihre Derivate, Berlin 1892, S. 119. [11]) Präparat von der Deutschen
Dipropylamin in ätherischer Lösung erhielt man Präparate, die zwar die in der Literatur angegebenen
Dagegen erwiesen sich Präparate, die nach McKee [Amer. Chem. Journ. **36**, 208 (1906)] aus den
mungen von Brühl. [14]) Werte für n_D^t.

Die vorstehenden Untersuchungen wurden im chemischen Institut der Universität Marburg vom Mai 1924 bis zum Juli 1925 ausgeführt. Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr.

K. v. Auwers,

unter dessen Leitung die Arbeit entstand, bin ich für die hilfreiche Unterstützung und für die immer interessierte Anteilnahme sehr dankbar. Ebenso möchte ich an dieser Stelle meinen sämtlichen akademischen Lehrern für die vielseitige Anregung, die sie mir bei meinem Studium auf der Universität gaben, meinen Dank aussprechen.

Lebenslauf.

Am 10. Mai 1900 wurde ich, Johanna Erika Waltraut Ernst, zu Langerfeld bei Barmen als Tochter des Amtmanns Günther Ernst und seiner Ehefrau Johanna, geb. Großmann, geboren. Zuerst ging ich 3 Jahre in das Oberbarmer Lyzeum, dann besuchte ich von der 7. bis zur 3. Klasse einschließlich das Lyzeum zu Schwelm. Sodann machte ich die realgymnasiale Studienanstalt von Untertertia ab durch, die ich Ostern 1920 mit dem Reifezeugnis verließ. Anschließend besuchte ich 2 Semester die Universität zu Berlin und ließ mich im Jahre 1921 zu Ostern an der Marburger Hochschule immatrikulieren, die ich bis jetzt besucht habe. Meine akademischen Lehrer waren die Herren von Auwers, Fraenkel, Franck, Fuchs, Hartmann, Krollpfeiffer, Malchin, Mises, Nernst, Rubens, Schaefer, Schmidt, Solger, Strecker, Take, Thiel, Ziegler.

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.